

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre LOCHON

Ingénieur E.N.S.I.C.

Licencié Ès-Sciences

Assistant à la Faculté des Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Action des sels de diazonium sur les anilino-vinylbenzothiazoles
et les composés analogues des autres bases hétérocycliques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté
Dispersion rotatoire en chimie organique — Application
aux polymères

Soutenues le 25 Avril 1963 devant la Commission d'examen

M. J. BASTICK Président

M. J. NÉEL

M. R. GAY

M. **H.** WAHL

} Examineurs

Invité

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre LOCHON

Ingénieur E.N.S.I.C.

Licencié Ès-Sciences

Assistant à la Faculté des Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Action des sels de diazonium sur les anilinovinylbenzothiazoles
et les composés analogues des autres bases hétérocycliques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté
Dispersion rotatoire en chimie organique — Application
aux polymères

Soutenues le 25 Avril 1963 devant la Commission d'examen

M. J. BASTICK Président

MM. J. NÉEL

MM. R. GAY

M. H. WAHL

} Examineurs

Invité

UNIVERSITE DE NANCY - FACULTE DES SCIENCES

Doyen

M. ROUBAULT

1° Assesseur

M. AUBRY

2° Assesseur

M. VEILLET

Doyens honoraires

MM. CORNUBERT, DELSARTE, URION

Professeurs honoraires

MM. GUTTON, CROZE, RAYBAUD, LAFFITTE, LERAY, JOLY, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, L. SCHWARTZ, DIEUDONNE, de MALLEMANN, LONGCHAMBON, LETORT, DODE, GAUTHIER, GOUDET, OLMER, CORNUBERT, CHAPELLE, GUERIN, CHEVALLIER, WAHL

Maître de conférences honoraires

MM. RAUX, LIENHART

Professeurs

MM. URION Chimie biologique
DELSARTE Analyse supérieure
ROUBAULT Géologie
VEILLET Biologie animale
ECHEVIN Botanique
BARRIOL Chimie théorique
BIZETTE Physique
GUILLIEN Electronique
GIBERT Chimie physique
HERVE Calcul dif. et intégr.
LEGRAS Mécanique rationnelle
DAVID Chimie organique
BOLFA Minéralogie
NICLAUSE Chimie
FAIVRE Physique appliquée
AUBRY Chimie minérale
DUVAL Chimie
COPPENS Radiogéologie
FRUHLING Physique
SUHNER Physique expérimentale

MM. HILLY Géologie
LE GOFF Génie Chimique
CHAPON Chimie biologique
HEROLD Chimie industrielle
SCHWARTZ Exploit. minière
GAYET Physiologie
MANGENOT Phytopathologie
MALAPRADE Chimie
HADNI Physique
DELAMARE-DEBOUTTEVILLE Zoologie
BONVALET Mécanique physique
Mme ROIZEN Physique
KERN Minéralogie
BASTICK Chimie
DUCHAUFOR Pédologie
NEEL Chimie ind. Organique
GARNIER Agronomie
WEPPE Minéralogie appliquée
BERNARD Géologie appliquée

Maîtres de conférences

MM. WERNER Botanique
REGNIER Physico-chimie
CONDE Zoologie
GOSSE Génie chimique
CHAMPIER Physique
GAY Chimie biologique
ROCCI Géologie
VUILLAUME Psychophysiologie
PLAN Mécanique physique
Mme BASTICK Chimie MPC Epinal

MM. GUDEFIN Physique
HORN Physique
CERF Mathématiques Générales
FRENTZ Biologie animale
Mme HERVE Math. (propédeutiques)
AUROUZE Géologie
FELDEN Physique MPC Epinal
N. Physique théo. et Nucl.
MARI Chimie ISIN
LAFON Physique ISIN

Chargés d'enseignement

MM. EYMARD Math (propédeutique)
DANYSZ Mécanique physique (ISIN)

MM. DEVIOT Physique du solide
DEPAIX Mathématiques

Secrétaire principal

M. CARON

A MON MAITRE

Monsieur H. WAHL

Professeur au Conservatoire des Arts et Métiers



HOMMAGE RESPECTUEUX

A MA FEMME

A MON FILS

A MES PARENTS

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué sous la Direction de Monsieur Professeur WAHL successivement Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, et Professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers, en majeure partie dans son Laboratoire de la Faculté des Sciences de Nancy.

Que notre Maître veuille bien trouver ici nos sentiments de vive gratitude pour l'intérêt et les conseils éclairés qu'il n'a cessé de nous prodiguer au cours de nos recherches.

Nous avons terminé ce travail au Laboratoire de Chimie Organique Industrielle de Monsieur le Professeur NEEL successeur de Monsieur WAHL. Nous lui exprimons notre reconnaissance pour la sympathie et la compréhension qu'il a montrées à notre égard ainsi que de l'aide matérielle qu'il nous a apportée. Nous le remercions également d'avoir bien voulu siéger à notre Jury.

Nos remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur BASTICK, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques pour les facilités qu'il nous a accordées à l'Ecole, et, pour avoir bien voulu nous faire l'honneur de présider notre Jury de thèse.

Nous remercions, Monsieur le Professeur GAY d'avoir accepté de faire partie de notre Jury.

Je suis reconnaissant de l'excellente camaraderie de mes collègues de Laboratoire et j'ai apprécié plus particulièrement les conseils judicieux et l'expérience éclairée de Mademoiselle LE BRIS et de Monsieur GAULT.

Nous ne saurions trop remercier Madame GEOFFROY, technicienne au Laboratoire de Chimie Organique Industrielle, pour son précieux concours et le dévouement constant apporté à l'exécution de ce travail.

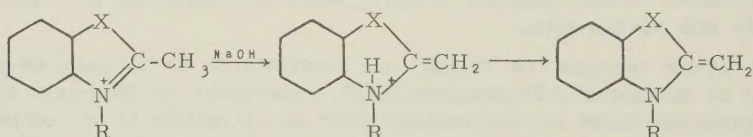
Nos remerciements vont également à la Compagnie Française des Matières Colorantes qui nous a fourni gracieusement un certain nombre de matières premières.

INTRODUCTION

Depuis longtemps on connaissait la réactivité des groupes méthyle dans certaines bases hétérocycliques comme les méthyl-2 ou -4 quinoléines, groupes placés exclusivement en α ou en γ de l'azote. Ces bases se condensent par exemple avec les aldéhydes en formant des composés styryliques.

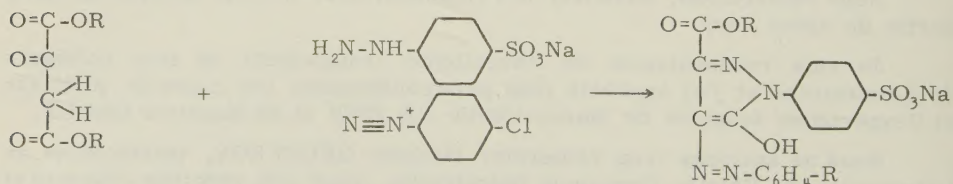
Cette réactivité est nettement augmentée si l'azote de ces bases est quaternisé et la mobilité toute particulière conférée aux atomes d'hydrogène du groupe méthyle ouvre de très nombreuses possibilités à ces composés ; la plus connue est leur réaction sur les orthoesters conduisant aux cyanines qui sont devenues des produits indispensables à l'industrie photographique moderne.

La facilité de réaction des sels très nette en milieu alcalin, a été attribuée à la formation de la base méthylène isolable dans beaucoup de cas ; on peut écrire le processus de la manière suivante :



mais cette structure est souvent contestée.

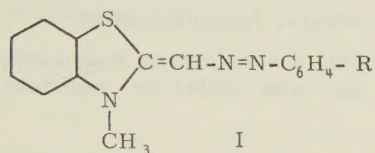
Or les composés méthyléniques, en général, présentent la propriété de copulation avec les sels de diazonium. La réaction est importante car elle est le point de départ de nombreux colorants. Un exemple célèbre est la préparation de la tartrazine de Ziegler :



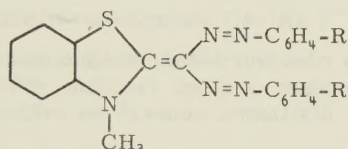
Cependant les chercheurs ne se sont pas intéressés immédiatement à l'application de cette réaction aux composés hétérocycliques azotés et les rares travaux, jusqu'en 1951, révélaient une certaine confusion. A ce moment là, H. Wahl et ses collaborateurs s'attaquèrent à ce problème pour le méthyl-2

benzothiazole, le méthyl-2 benzoxazole, le méthyl-2 benzosélénazole et la triméthylindolénine. Ils montrèrent que, soit sous forme de base, soit sous forme de sel d'onium ces composés mis en présence de diazoïques, donnaient, tantôt des monoazoïques, tantôt des disazoïques suivant les conditions ou la nature des composés.

Monoazoïque

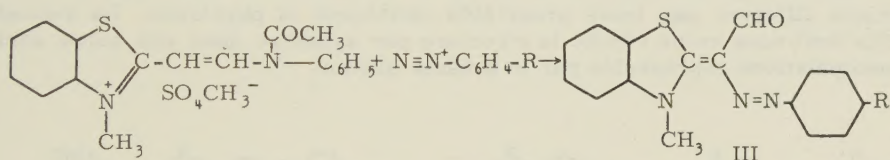


Disazoïque



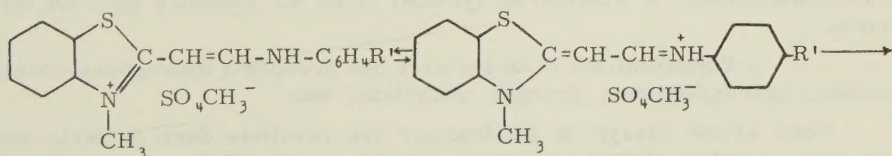
Les diazoïques sont particulièrement intéressants car sous l'influence des acides forts, ils présentent une structure de sel dont l'une des formes tautomères est celle des formazanes et H. Wahl a proposé de leur donner le nom de pseudo-formazanes. Effectivement ils possèdent un hydrogène chélaté permettant la formation de complexes métalliques très stables et, sous l'action d'oxydants doux, ils se transforment réversiblement en sels de tétrazolium incolores.

Il semblait alors naturel d'essayer ces mêmes réactions en substituant préalablement les groupes méthyle. Tout d'abord, Treibs et Zimmer-Galler montrèrent que les cyanines présentaient la réaction de copulation avec les sels de diazonium. Puis H. Wahl signala plus précisément que les composés acétanilidovinylés du méthyl-2 benzothiazole et du méthyl-2 benzosélénazole donnaient des colorants aldéhydiques du type III :

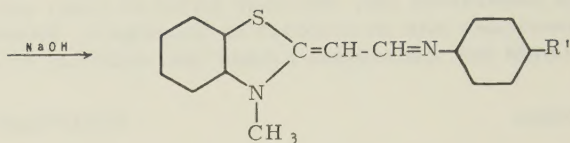


Il était, dans ce cas, logique de se demander si cette dernière réaction avait encore lieu pour les dérivés anilino-vinylés, intermédiaires très nombreux et très importants dans la synthèse des cyanines. C'est pourquoi, en Octobre 1960, nous avons commencé, sur la proposition et sous les directives de Monsieur le Professeur H. Wahl, l'étude des réactions de copulation des sels de diazonium sur les dérivés anilino-vinylés du méthyl-2 benzothiazole.

En utilisant des diazoïques d'amines aromatiques substituées diversement en para, nous avons constaté la facile copulation des sels d'onium de 2-β anilino-vinylbenzothiazolium et des bases méthylène correspondantes c'est-à-dire les phényliminoéthylidène-2 méthyl-1 benzothiazolines peu étudiées jusqu'à maintenant :

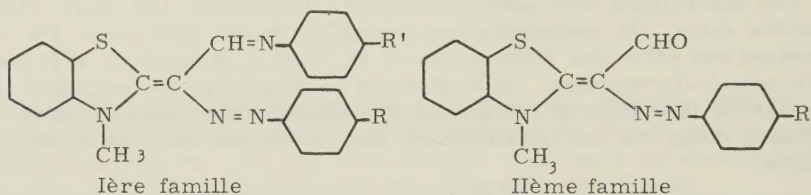


"sel de 2-β(R'-4') anilino-vinyl-2, méthyl-1 benzothiazolium"



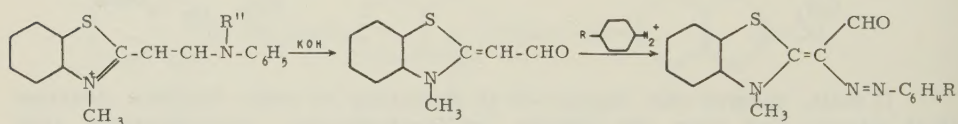
"β-(R'-4') phényliminoéthylidène-2 méthyl-1 benzothiazoline"

La réaction donne presque quantitativement, des colorants monoazoïques correspondant à deux familles différentes, les deux sortes de composés se trouvant d'ailleurs souvent en mélange :



Des cristallisations soigneuses, dans des solvants neutres, montrèrent l'existence unique de la première famille après la copulation et sa transformation ultérieure rapide en la seconde, dans des solvants non neutres ou par simple élévation de la température. Cette instabilité marquée ne s'est contre-dite que dans certains cas (dérivés de l'anisidine).

Ces deux groupes de colorants assez distincts dans leur structure géométrique diffèrent par leurs propriétés chimiques et physiques. La seconde famille dont nous avons vérifié la structure par synthèse dans une autre série de manipulations représentée par le schéma suivant :



présente un intérêt accru ; en effet la fonction aldéhyde permet par condensation la synthèse d'une foule de dérivés qui sont autant de colorants nouveaux :

- Préparation de cyanines symétriques et dissymétriques portant un groupe azoïque sur la chaîne polyméthinique.

- Préparation de 2-4 dinitrophénylhydrazones et de phénylhydrazones para-substituées. Ces dernières possèdent un hydrogène chélatable qui leur confère, une aptitude à la formation de complexes métalliques et à la cyclisation en tétrazines sous l'action d'oxydants doux. De plus, nous avons pu isoler deux formes isomères de ces phénylhydrazones qui correspondent vraisemblablement à l'isomérisie syn-anti mise en évidence chez les formazanes.

- Condensations diverses avec des groupes à hydrogènes réactifs : amines, hydroxylamines, groupes méthylène, etc.

Nous avons essayé de généraliser ces résultats dans la série entière des bases azotées hétérocycliques : quinaldine, diméthylbenzimidazole, tri-

méthylindolénine, méthyl-2 benzoxazole, méthyl-2 benzosélénazole. Les essais avec les mêmes amines et dans différentes conditions n'ont donné de résultats positifs que pour le méthyl-2 benzosélénazole qui présente une série de réactions en tout point semblables au méthylbenzothiaole. Il apparait ainsi une différence de réactivité entre les bases hétérocycliques sélénées et sulfurées d'une part, et d'autre part les bases possédant les autres hétéroatomes ou hétérogroupe.

GÉNÉRALITÉS ET NOMENCLATURE

NUMEROTATION :

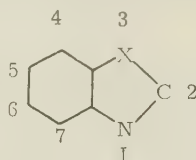
Les formules et les équations chimiques sont numérotées en chiffres romains sauf lorsqu'il n'y a pas ambiguïté.

Les références bibliographiques sont classées par ordre alphabétique de nom d'auteur dans une liste à la fin du présent travail. Un numéro en chiffres arabes placé entre parenthèses renvoie à cette table,

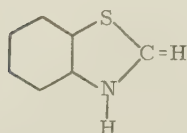
NOMENCLATURE :

Nous avons adopté la nomenclature la plus couramment utilisée dans la littérature pour désigner les produits de ce type. Ainsi nous appelons méthylbenzothiazole le composé appelé par Grignard méthyl-2 benzocycloazathia-1, 3 tricarbadène.

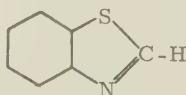
La numérotation de l'hétérocycle a été faite en partant de l'hétéroatome de valence maximum : numérotation différente de celle des anglo-saxons :



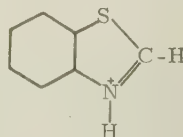
Les différents états électroniques de l'hétérocycle seront désignés suivant les schémas ci-dessous en prenant le méthylbenzothiazole comme exemple :



Benzothiazoline



Benzothiazole



Benzothiazolium

Les noyaux benzéniques seront représentés par un simple hexagone.
X et Y sont des groupes bivalents quelconques.

R est un reste organique quelconque.

Ar est un reste aryle.

A un ion monovalent.

La dénomination des radicaux organiques est celle de la nomenclature universelle.

ANALYSES :

La totalité des analyses, en méthode semi-micro, a été effectuée au laboratoire par Mme Geoffroy-Jambu. Qu'elle trouve ici l'expression de nos vifs remerciements pour sa précieuse collaboration.

Carbone et hydrogène : Méthode par combustion en tube de quartz sous courant d'oxygène (appareil automatique Hermann-Moritz).

Azote : Méthode de Dumas sur le même appareil.

Chlore : Combustion et absorption sur carbonate de baryum puis dosage potentiométrique par le nitrate d'argent. Méthode de Baubigny-Chavannes.

Soufre : Les méthodes de combustion en tube de quartz et la méthode à la bombe de Wurtzschmidt n'ont donné que des résultats médiocres par suite d'une décomposition incomplète de nos composés. C'est pourquoi l'analyse de cet élément n'a pas été faite.

Nickel : Attaque sulfonitrique puis dosage à la diméthylglyoxime par gravimétrie.

SPECTRES D'ABSORPTION :

Les courbes d'absorption lumineuse ont été tracées à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman DK-2 à une vitesse de déroulement faible.

POINT DE FUSION :

Jusqu'à 250°, il est mesuré au banc de Kofler préalablement étalonné dans la zone de mesure. Au delà nous avons utilisé un bloc Maquenne avec vitesse d'ascension de l'ordre de 1° par 30 secondes.

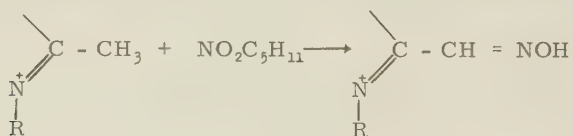
HISTORIQUE ET BIBLIOGRAPHIE DES PRINCIPAUX TRAVAUX SUR LES BASES HÉTÉROCYCLIQUES

La chimie des hétérocycles, liée à la connaissance déjà ancienne des substances naturelles, a pris un essor particulièrement important depuis quelques années, notamment dans le domaine des bases azotées.

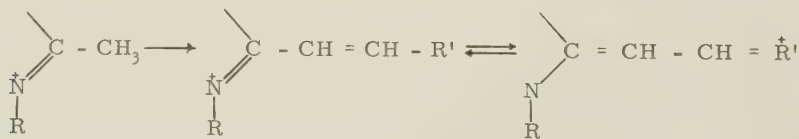
Cependant, depuis longtemps, l'attention des chercheurs avait été attirée par les composés à azote hétérocyclique, possédant en α ou en γ de cet élément, un groupe méthyle doué de propriétés particulières. Sa réactivité nulle lorsque le méthyle est en 3, est considérablement accrue par passage aux sels d'onium correspondants (26-27-32-17-38) et c'est la raison pour laquelle les recherches se sont orientées surtout vers ces derniers.

Les possibilités réactionnelles, ainsi mises en évidence, sont très grandes et ont été amplement mises à profit dans de nombreuses synthèses, utilisées soit industriellement, soit au laboratoire :

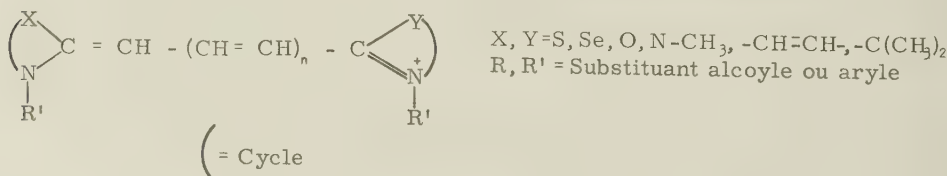
- Fixation de magnésien (23)
- Formation d'oxime avec le nitrite d'amyle (5)



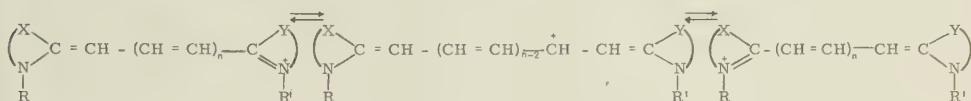
- Condensation avec les diphenylformamidines, alcoylisothioanilide, alcoylisoformanilides, etc., en donnant des dérivés du type anilino-vinylque, (41-52-11).



- Condensation avec les hétérocycles de la même famille en présence ou non de composés intermédiaires, pour donner des cyanines ; on appelle de ce nom tous les colorants répondant à la formule générale :



Une cyanine est donc formée de 2 noyaux hétérocycliques azotés à un ou plusieurs cycles, liés par un chaîne polyméthinique à nombre impair d'atomes de carbone et un des azotes étant quaternisé. Cet ensemble forme un système mésomère du type :



Le grand nombre des formules de résonance possibles entre les deux structures extrêmes explique la facile formation de ces molécules et leur maximum d'absorption dans le bleu. La formule et la structure de ces composés furent complètement élucidées seulement pendant la guerre de 1914-1918 par les recherches de Sir William Pope et de Mills ; cependant elles avaient déjà pris une grande importance industrielle bien avant cette époque car, à défaut d'être des colorants utilisables en teinture, ce sont d'excellents sensibilisateurs photographiques. La première cyanine, découverte par Williams n'eut guère de succès à cause de sa fragilité, mais on en trouva vite d'autres et aujourd'hui les méthodes de préparation sont très nombreuses par utilisation de toutes les bases hétérocycliques connues (54) ;

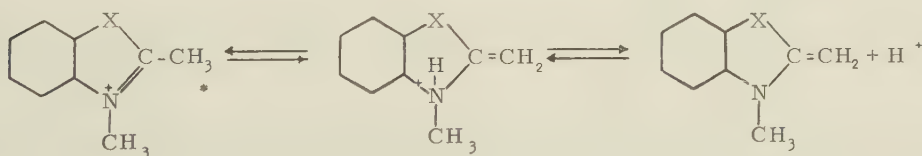
- Condensations très diverses : fixation sur un noyau aromatique avec départ de H_2 (9).

- Condensation sur les dérivés chlorés avec départ de HCl (1).

- Réaction avec les thioéthers (18).

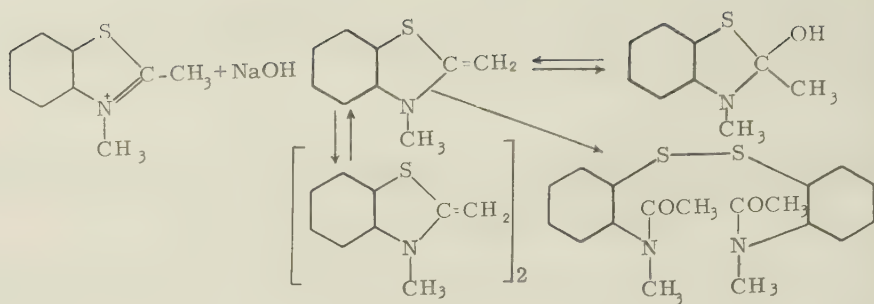
- Condensation avec les dérivés du type $\text{X} = \text{O}$: aldéhydes, cétones, dérivés nitrosés, etc. (45-46-35-39).

Ces propriétés tout d'abord mises en évidence pour les sels de quinaldinium furent vite généralisées aux autres bases hétérocycliques (16-28-33) et comme elles se manifestent surtout en milieu alcalin, le phénomène a été expliqué par la formation transitoire de base méthylène par analogie avec la structure des sels de quinoléine en milieu alcalin (12) :



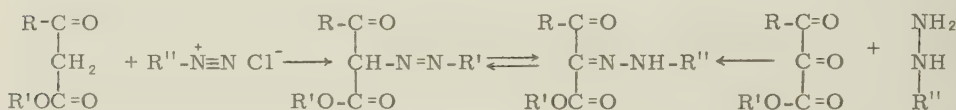
Cette base méthylène est parfois isolable, soit sous forme d'huile pour les sels de quinaldinium, soit très pure dans le cas des sels de diméthyl-1,2 benzothiazolium (29). Elle présente les mêmes réactions de condensation que les sels sans qu'il soit nécessaire d'ajouter un alcali. Cependant la formule qui lui est attribuée ci-dessus n'est que théorique et elle donne lieu souvent à des scissions et des dimérisations suivant un schéma tel que le suivant, qui est cependant très contesté dans le cas des sels de méthyl-2 benzothiazolium (34).

* 2-8-31-49-66.



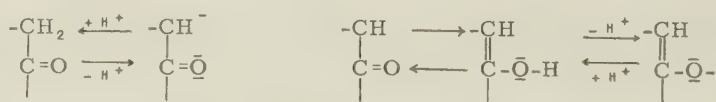
Il était alors intéressant de comparer ces bases méthylène réactives avec les composés méthyléniques classiques qui possèdent beaucoup de propriétés identiques. Une réaction demandait surtout à être étudiée, l'action des sels de diazonium. En effet les groupes méthylène en α d'une cétone, d'un acide, d'un ester réagissent sur les diazoïques en donnant 2 groupes de réactions :

a) Il se forme en général des monoazoïques tautomères des hydrazones des cétones correspondantes :



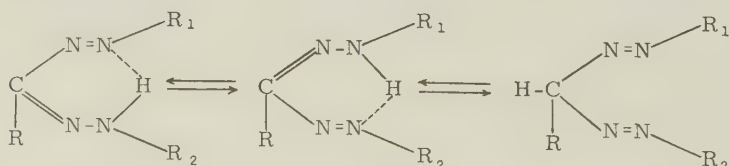
La réaction est également possible sur des hétérocycles azotés, sur des hydrocarbures aromatiques polycycliques, de même que sur des carbures aliphatiques contenant de nombreuses liaisons doubles (65).

Dans le cas des composés cétoniques la réaction a été expliquée par une tautomérie énol-cétone et l'aptitude du composé méthylénique à fournir un anion mésomère réactif :



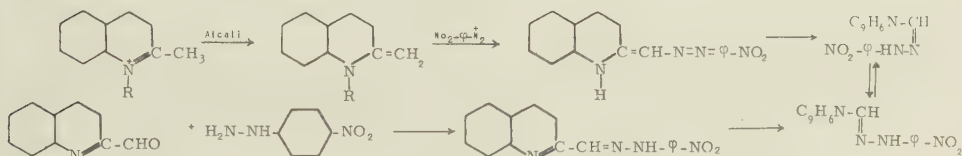
Ces propriétés sont utilisées industriellement et donnent les colorants dérivés des pyrazolones ou des acétylacétanilides (6).

b) Parfois une autre molécule de diazoïque se fixe sur le même carbone tandis que s'élimine souvent le substituant activant ce carbone ($-\text{COR}$, COOH , ...). Les produits appelés formazanes, présentent la tautomérie-mésomérie suivante :



Ils sont caractérisés par leur coloration sulfurique bleue ou violette (36) et leur aptitude à former des complexes métalliques. (13)

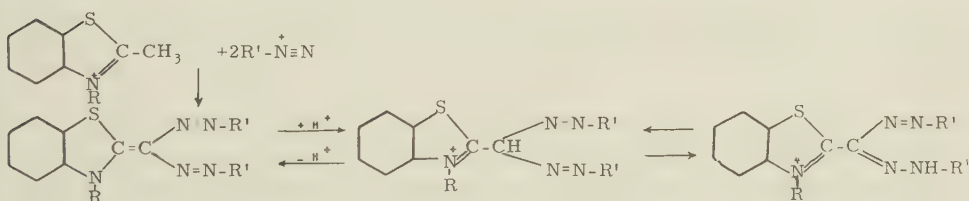
Quelques chercheurs tentèrent de faire réagir les diazoïques sur les sels d'onium des bases hétérocycliques en milieu alcalin ce qui revenait à utiliser la base méthylène. Les travaux furent longtemps contradictoires: König réalisa les premières expériences et avança une théorie de désalcoylation de l'azote suivant le schéma (24-25) :



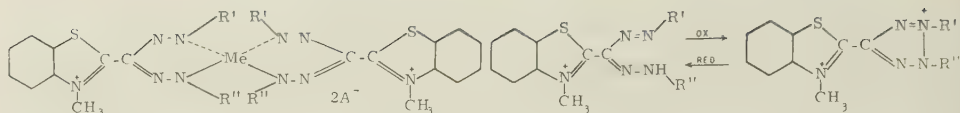
Mais à la même époque, Rosenhauer (43), apporte des conclusions contraires concernant la désalcoylation auxquelles se rallie finalement König. De 1926 à 1951, les travaux restent alors confus et les chercheurs reprennent soit les thèses de König, soit celles de Rosenhauer, soit n'obtiennent aucun résultat, ceci sur différents sels d'onium (53-25-31).

A partir de 1950, H. Wahl et ses collaborateurs, reprenant ces différentes réactions montrèrent la généralité de la réaction de copulation sur les groupes méthyle des sels d'onium des bases hétérocycliques. Le composé obtenu varie suivant les conditions opératoires et selon l'hétérocycle alors que l'azote n'est jamais désalcoylé :

- les sels de méthyl-2 benzothiazole, de diméthyl-2,5 benzothiazole, de méthyl-2 benzothiazole substitué sur le noyau aromatique, de méthyl-2 benzosélénazole, de méthyl-2 naphthothiazole, de diméthyl-2,3 benzimidazole (55 à 60) donnent des disazoïques qui prennent en milieu acide, une structure de formazanes :



Cette propriété, qui leur a valu le nom de pseudoformazanes (H. Wahl) leur donne la possibilité de former des complexes métalliques et de se transformer sous l'action d'oxydants doux, réversiblement en sels de tétrazolium incolores (61)



Complexe métallique

Sel de tétrazolium

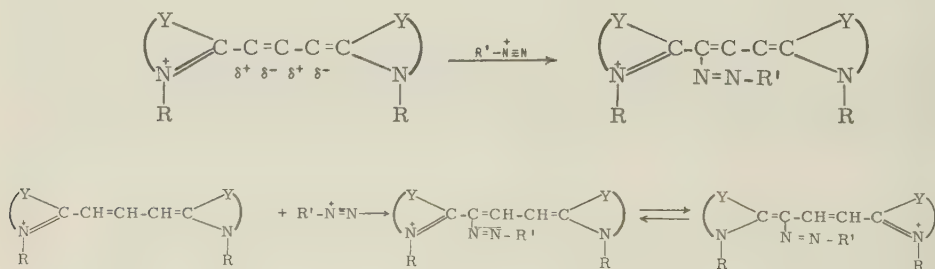
- les sels de lépidine et de triméthylindolénine dans les mêmes conditions ne donnent que des monoazoïques qui peuvent copuler une seconde fois dans certaines conditions (62).

- les sels de quinaldine et de méthyl-2 benzoxazole conduisant à des mélanges de mono et de disazoïques difficiles à séparer.

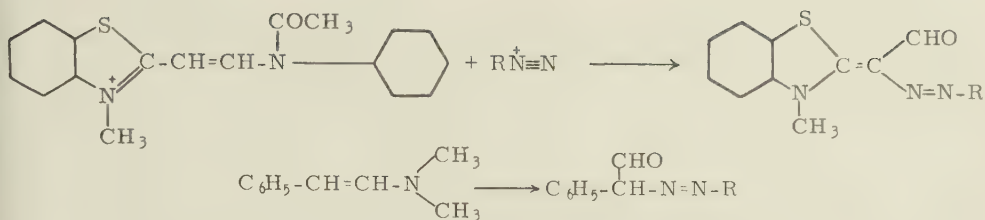
- enfin les bases elles-mêmes réagissent quelquefois notamment à des PH inférieurs à 7 (63).

Ces résultats étant acquis, il était alors logique, d'étudier les mêmes composés lorsque le groupe méthyle était substitué, ne laissant qu'un hydrogène actif. L'action des diazoïques était ici encore à rechercher en vue de la synthèse de nouveaux colorants et peut-être permettre d'élucider la structure et le mode d'action des bases hétérocycliques. D'autant plus que ces dérivés substitués sont souvent déjà connus et importants au point de vue pratique où ils se présentent souvent sous la forme d'une base méthylène substituée stable.

Les premiers résultats reviennent à A. Treibs et à Zimmer-Galler qui réussirent la copulation des cyanines en milieu acétique obtenant ainsi des azocyanines suivant le schéma (50) :



H. Wahl entreprit alors les mêmes essais sur les composés acétanilidovinyliques du méthyl-2 benzothiazole et du méthyl-2 benzosélénazole et observa la fixation d'un groupe azoïque sur le groupe méthylène-2 en même temps qu'une hydrolyse du groupe acétanilidovinyle (64) suivant une réaction semblable à la copulation du diméthylaminostyrène :



C'est alors que Monsieur le Professeur H. Wahl nous proposa l'étude, dans le même esprit, des composés anilino-vinylés, et dans les prochains chapitres nous allons développer les résultats obtenus dans cette direction, après avoir toutefois précisé les méthodes de préparation des matières premières et surtout des composés anilino-vinylés.

PRÉPARATION ET ÉTUDE DES COMPOSÉS ANILINOVINYLIQUES

PREPARATION DES BASES HETEROCYCLIQUES

Nous avons préparé quelques-unes de ces bases et en particulier celle qui fait principalement l'objet de ce travail : le méthyl-2 benzothiazole.

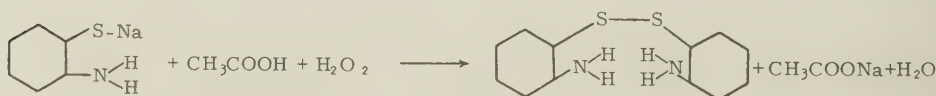
a) Préparation du méthyl-2 benzothiazole :

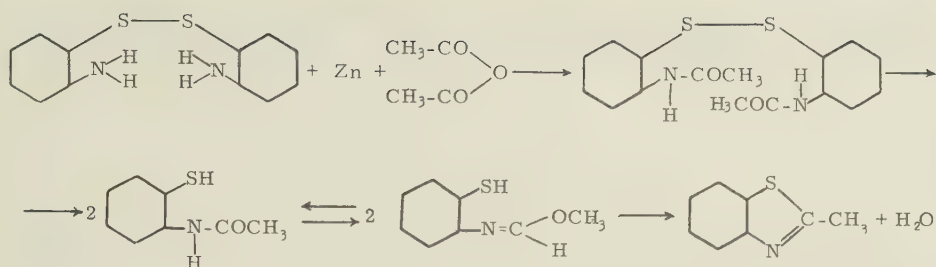
Alors que les préparations industrielles utilisent le mercaptobenzo-thiazole comme produit de départ (15-19), les laboratoires prennent plutôt l'orthochloronitrobenzène comme matière première, mais les méthodes de transformation en base sont à ce moment-là très nombreuses (31-14-4). Nous avons choisi celle qui, par des manipulations relativement faciles et des produits peu coûteux, donne le meilleur rendement. C'est la préparation, résumée, par le schéma ci-dessous, qui part d'une idée commune à Hogdson (14), Lantz et Hamer (37-10) et qui fut ensuite reprise et perfectionnée par Wahl et Le Bris puis Wahl et Pierrot :

1/ Préparation d'une solution de thiophénate de sodium par action d'une lessive de polysulfure de sodium (soit Na_2S_2 environ) sur l'orthochloronitrobenzène. Il faut opérer à température déterminée et en introduisant les réactifs par portions successives :



2/ Oxydation du thiophénate, en solution, par l'eau oxygénée concentrée qui le transforme en disulfure insoluble. Ce dernier, séparé et séché, est ensuite réduit et acétylé dans un milieu réactionnel comprenant du zinc, de l'anhydride acétique et de l'acide acétique. Le méthyl-2 benzothiazole formé est séparé par entraînement à la vapeur d'eau :

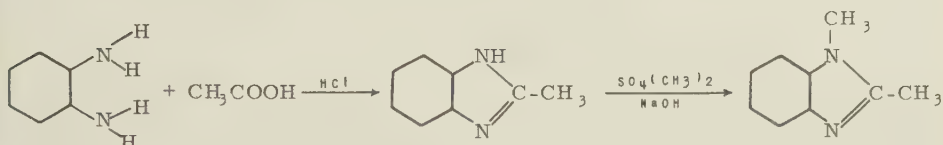




Nous avons préparé d'autres bases, pour quelques essais de comparaison surtout qualitatifs.

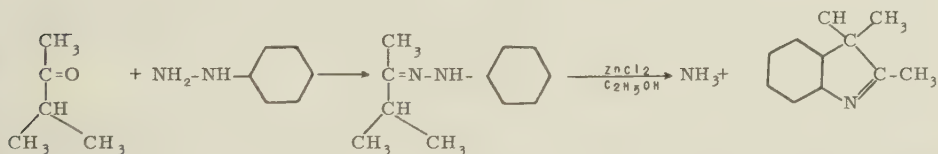
b) Préparation du diméthyl-2,3 benzimidazole :

La méthode que nous avons employée se résume ainsi :



c) Préparation de la triméthyl-2,3,3 indolénine :

Il n'existe que très peu de procédés de synthèse de cette base. Nous avons adopté la méthode de Plancher (42) qui donne de bons résultats. Le composé de départ est la méthylisopropylcétone :



Nous n'avons pas préparé les autres bases : méthyl-2 benzoxazole, quinaldine, et méthyl-2 benzosélénazole qui se trouvaient en réserve au laboratoire ou qui nous ont été, aimablement, données.

PREPARATIONS DES SELS D'ONIUM :

Les plus employés sont les halogénoalcoylates mais pour de grandes quantités, il est préférable et plus rapide de préparer des méthylsulfates ; d'autant plus que lors de nos expériences, l'anion disparaît. Cet avantage avait été rapporté par Mumm (40) et nous emploierons sa méthode avec la modification apportée par H. Wahl et Le Bris. Cette dernière consiste à diluer les deux corps réagissant par un solvant anhydre ; en effet le mélange à sec de la base et du sulfate de méthyle réagit d'une manière violente et non homogène. Les solvants utilisables sont les solvants non polaires comme les dérivés chlorés ou le benzène employé par Wahl et Le Bris. Nous avons préféré le trichloréthylène qui présente l'avantage d'abord d'être ininflammable et surtout de pouvoir être employé de la même façon pour toutes les

bases et dans les mêmes conditions (mêmes proportions). Le rendement est excellent : environ 95 % dans tous les cas en un produit très pur (il n'est pas utile de cristalliser).

COMPOSES ANILINOVINYLIQUES

Il existe de nombreuses méthodes pour préparer les dérivés 2- β anilino-vinyliques, surtout sous forme de brevets, mais les résultats auxquelles elles conduisent sont souvent médiocres.

On peut les classer en plusieurs groupes suivant le réactif ou le solvant employé :

1/ Fusion d'une molécule de sel d'onium avec une molécule de diphenyl-formamidine substituée ou non : c'est la première méthode utilisée et elle fait partie d'un brevet des I.C.I. (41). Plus tard cette réaction a été effectuée au sein de l'anhydride acétique notamment par A. Van Dormael (-52-). Les auteurs se plaignent du mauvais rendement et de la production en grande quantité de triméthinecyanines difficiles à séparer.

2/ Action à chaud des sels d'onium sur l'éthylisoformanilide. Cette méthode ne donne que des composés dérivés seulement de l'aniline. Pour le méthyl-2 benzothiazole, les inconvénients cités sont les mêmes que précédemment (20-11). Elle ne donne de bons rendements et une pureté satisfaisante que pour la triméthyl-2,3,3 indolénine et le méthyl-2 benzoxazole (R = 55 %).

3/ Réaction d'un mélange de sels d'onium, d'orthoformiate d'éthyle et d'aniline en quantités environ équimoléculaires par chauffage au bain d'huile à 130°. Elle n'a été utilisée que pour le méthyl-2 benzothiazole avec des résultats médiocres et pour le méthyl-2 benzoxazole avec de bons résultats (78 %) (21-52).

4/ Action d'une aniline substituée sur le sel d'onium d'acétanilidovinyl-benzothiazole, dans la pyridine à différentes températures. La quantité d'impuretés est importante et le rendement est faible (20 %) encore abaissé lors de la préparation du dérivé acétanilidovinyle (52).

En conclusion, il n'y a pas dans la littérature de méthodes générales satisfaisantes qui puissent donner couramment un rendement supérieur à 40 % et un produit toujours exempt de cyanines ce qui est l'inconvénient majeur. C'est ainsi que nous avons fait, de notre côté, quelques essais avec la méthode numéro 4 et il nous a fallu des litres d'acétone pour pouvoir enlever les cyanines formées dans environ 20 gr. de produit.

Cependant il nous fallait ces produits en assez grande quantité pour avoir la possibilité de faire des essais variés et nombreux ; c'est pourquoi nous avons essayé de mettre au point une méthode qui donne un bon rendement et des composés purs. Notre travail consista alors à reprendre les préparations exposées ci-dessus pour tenter de les améliorer. Nous sommes ainsi arrivés à deux techniques générales valables, chacune séparément pour un groupe de bases déterminées. Les rendements sont toujours supérieurs à 60 % et ce qui est plus important, les produits exempts de cyanines sont utilisables immédiatement.

1ère METHODE :

Elle est valable pour la triméthylindolénine, le diméthyl-2,3 benzimidazole et pour l'éthyl-2 benzothiazole que nous avons utilisé également.

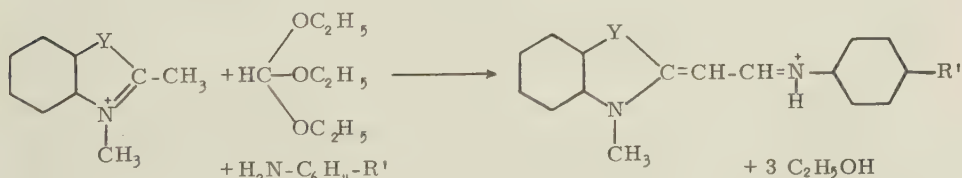
Nous n'avons trouvé, dans la littérature, aucune mention de préparation de dérivés anilinovinyliques pour le diméthylbenzimidazole. La préparation suivante est peut-être la seule jusqu'à ce jour pour cette base.

Notre méthode est fondée sur la remarque suivante : les bases considérées ici donnent de bons résultats en composés anilinovinyliques par la méthode de préparation à partir de l'éthylisoformanilide comme nous l'avons indiqué au début du chapitre et l'avons vérifié plusieurs fois. Il fallait donc garder cette méthode dans son principe tout en essayant de remplacer l'éthylisoformanilide par un équivalent qui éviterait une préparation supplémentaire. Le réactif utilisé est un mélange d'orthoformiate d'éthyle et d'aniline substituée ou non, dans les proportions utilisées pour obtenir l'éthylisoformanilide (préparation de Hamer - 11).

La réaction a été effectuée par chauffage au bain d'huile d'un mélange de deux molécules d'orthoester, d'une molécule d'aniline substituée et d'une molécule de sel d'onium. Ce mélange rappelle une préparation donnée par A. Van Dormael (celle numérotée 3 en début de chapitre) mais elle diffère essentiellement par la quantité d'aniline mise en jeu. En effet A. Van Dormael utilise, contrairement à notre méthode, un excès d'aniline ce qui favorise la formation de cyanines triméthyniques, surtout si l'on opère immédiatement à 130° comme il est indiqué. Il est possible d'expliquer cette différence dans un mélange divers de trois mêmes corps ; dans notre cas, ou nous prenons un excès d'orthoester, il se forme un composé intermédiaire qui est l'éthylisoformanilide, tandis que pour l'auteur considéré, l'excès d'aniline provoque la formation intermédiaire de diphénylformamidine génératrice d'impuretés dans les réactions à sec et à températures élevées.

Un des grands avantages de ce procédé est de donner des dérivés anilinovinyliques substitués en para sans passer par un éthylisoformanilide substitué délicat à préparer.

Les produits obtenus de cette manière, sont propres, exempts de cyanines, les rendements varient de 55 % pour la triméthylindolénine à 80 % pour les autres. Nous avons utilisé les anilines suivantes : aniline, p. anisidine, p. chloraniline, p. nitraniline :



Cette méthode peut être utilisée pour le méthyl-2 benzoxazole avec de bons résultats mais le rendement est encore supérieur par le second procédé.

2ème METHODE :

Elle est donc utilisée pour les autres bases c'est-à-dire la quinaldine, le méthyl-2 benzoxazole, le méthyl-2 benzothiazole, le méthyl-2 benzosélénazole et peut servir pour l'éthyl-2 benzothiazole mais avec un rendement moindre que la précédente. Les deux autres bases ne réagissent pas dans le milieu utilisé.

Dans ce procédé, nous avons seulement perfectionné une des méthodes de Van Dormael et J. Nys qui ne les avait pas satisfaits. C'est la méthode numérotée I du début du paragraphe qui utilise l'action d'une mole de sel d'onium sur une mole de diphenylformamidine, substituée ou non en pp', en présence d'anhydride acétique. Seul l'ordre d'addition des réactifs, qui a une très grande importance, et le temps de chauffage sont changés. Il est en effet nécessaire de dissoudre séparément les deux réactifs dans le minimum d'anhydride acétique (50 cm pour 1/10 de mole environ) et de les mélanger dans un certain ordre à la température de la vapeur d'un bain-marie. Un simple mélange brutal produit énormément de cyanines. La réaction se fait pendant plusieurs heures au bain-marie sans qu'il se produise une quelconque acétylation. Nous avons fait pour cette préparation une étude systématique des effets causés par la variation de chaque facteur :

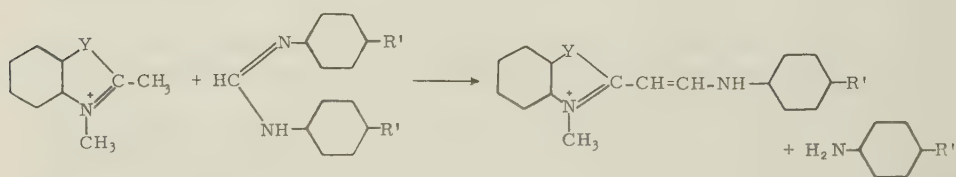
Influence du volume de solvant sur le rendement : courbe n° I

Influence d'un excès de diphenylformamidine sur le rendement : courbe n° III

Influence d'un excès de sel d'onium : production de cyanines

Influence de la durée de chauffe : courbe n° II

Le mode opératoire idéal, indiqué dans la partie expérimentale, s'obtient par un mélange équimoléculaire des deux réactifs et permet d'écrire la réaction ainsi :

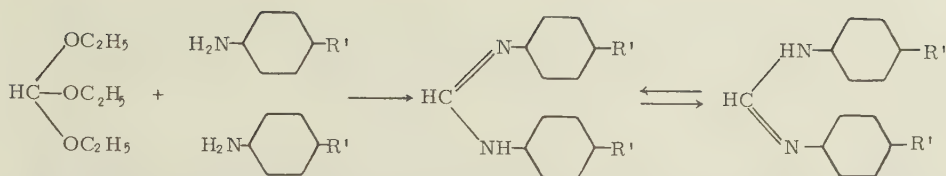


Cependant l'influence de la quantité de solvant et de la durée de chauffage est primordiale. Les rendements obtenus sont les suivants : 70 % pour le méthyl-2 benzothiazole et le méthyl-2 benzosélénazole, 60 % pour la quinaldine et 85 à 95 % pour le méthyl-2 benzoxazole.

Les diphenylformamidines employées sont celles substituées en para : H, OCH₃, Cl, NO₂, N(CH₃)₂ ; ceci exige leur préparation préalable.

PREPARATION DES DIPHENYLFORMAMIDINES :

Nous avons repris la méthode de Claisen, utilisée en 1895 pour préparer la diphenylformamidine, et nous l'avons généralisée pour les composés substitués en pp'. Elle consiste à mélanger de l'orthoformiate d'éthyle et une aniline dans les proportions de la réaction et à chauffer progressivement la solution obtenue, dans un ballon surmonté d'une petite colonne à distiller, ce qui permet d'éliminer l'alcool au fur et à mesure de sa formation en évitant d'entraîner de l'orthoester (ce qui provoquerait une baisse de rendement). Le rendement brut atteint 98 % et il est encore de 95 % après une recristallisation dans le benzène ou la pyridine :



Nous avons obtenu ainsi les composés dans lesquels $\text{R}' = \text{H}, \text{OCH}_3, \text{Cl}, \text{NO}_2, \text{N}(\text{CH}_3)_2$.

PROPRIETES DES COMPOSES ANILINOVINYLIQUES

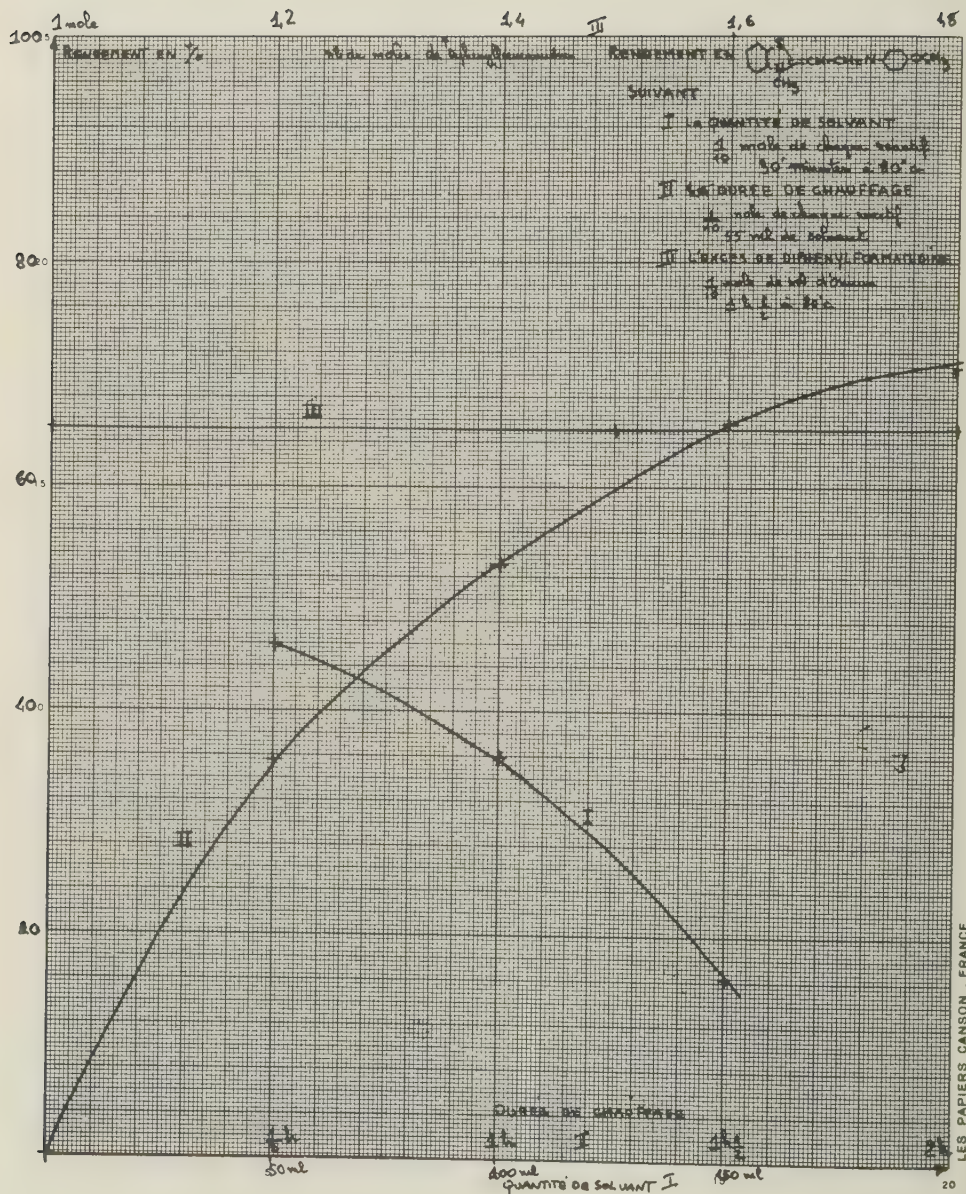
Les composés que nous avons obtenus sont substitués en para de l'azote anilino et d'aucune autre façon, afin d'étudier l'action des substituants sans craindre une action parasite comme une chélation ou une liaison hydrogène. En suivant les deux méthodes, exposées ci-dessus, nous obtenons ces dérivés sous forme de sels d'onium dont l'anion est le méthylsulfate. Toutes nos expériences ultérieures ont été effectuées sur ces sels d'une part et d'autre part sur les bases méthylène qui en dérivent par enlèvement de l'anion. Ces dernières sont également appelées anhydrobases.

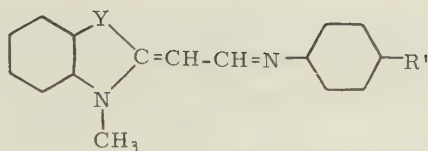
Un des avantages d'une telle transformation, est de pouvoir obtenir les dérivés anilino-vinyls, par quelques cristallisations simples, rapidement dans un état de pureté analytique. C'est ainsi que toutes les analyses ont été faites sur les bases méthylène substituées, qui, après deux ou trois cristallisations dans l'alcool ou la pyridine, donnent presque toujours de magnifiques cristaux à point de fusion net. En effet les sels d'onium, bien qu'ils soient obtenus rapidement dans une pureté acceptable pour les transformations ultérieures, sont par contre difficiles à purifier pour l'analyse, ne serait-ce que par l'eau de constitution qu'ils renferment en assez grande quantité.

La transformation en anhydrobase se fait simplement par action d'une solution ammoniacale sur le produit brut, résultat de la préparation par l'orthoformiate d'éthyle ou par les diphenylformamidines, ce produit étant dispersé dans l'eau. Il est toujours facile de revenir au sel d'onium par un acide.

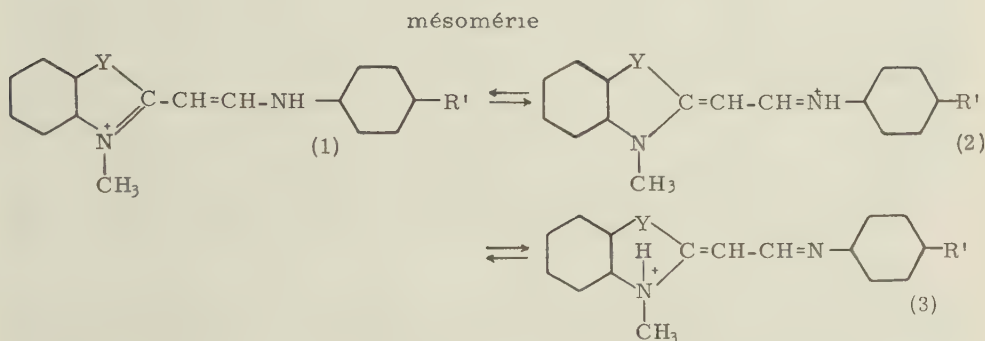
Cependant le principal intérêt de cette transformation en anhydrobase est de pouvoir comparer celle-ci avec le sel correspondant ; il est alors possible de tirer des conclusions sur la structure du sel en milieu réactif et d'avoir des renseignements sur les bases méthylène proprement dites dérivées des sels d'onium des bases hétérocycliques et qui sont parfois difficiles à isoler dans une structure bien définie. C'est ainsi qu'il est possible de savoir si c'est bien la forme naissante de base méthylène qui donne aux sels d'onium leurs propriétés réactives car, dans notre cas où les réactions se font la plupart du temps dans la pyridine, les composés anilino-vinyls ne se transforment pas en base, la preuve est que l'on retrouve souvent le colorant, résultat de nos copulations, sous forme de sel (notamment pour le diazoïque de la p-anisidine).

En effet les anhydrobases correspondent à une structure unique selon la formule :

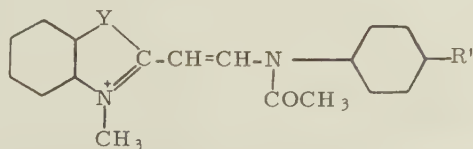




tandis que les sels d'onium présentent une tautomérie, exprimée par les formules suivantes :

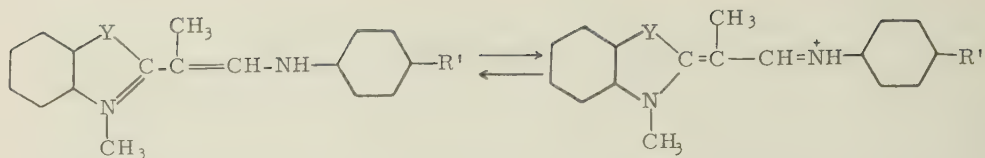


Comme nous le verrons par la suite, bases et sels réagissent de la même façon pour les PH auxquels nous travaillons, c'est-à-dire supérieurs à 5. Ce sont donc les formes 2 et 3 qui représentent le sel dans ces conditions, autrement dit la forme réactive de celui-ci. La forme 3 ne semble guère probable si l'on considère les dérivés acétanilidovinyles obtenus à partir des précédents par acétylation dans l'anhydride acétique bouillant. Ils ont pour formule générale.

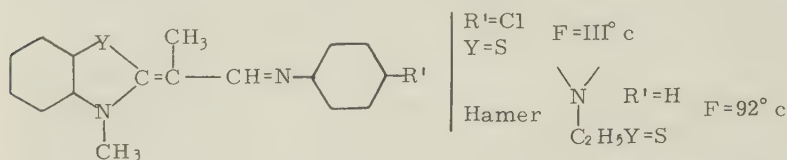


L'action de la soude même concentrée ne donne jamais l'anhydrobase correspondante et le composé reste intact ; la seule réaction qui puisse se faire par un chauffage prolongé est une coupure de la molécule. L'atome d'hydrogène, mobile lors de la formation de base, est donc celui fixé à l'azote anilino.

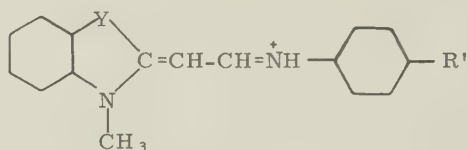
Une autre considération intéressante est celle des composés anilino-vinylés α -méthylés ou β -méthylés dont quelques-uns ont été préparés par Hamer. Nous avons, nous-mêmes, préparé le dérivé anilino-vinylé α -méthylé de la parachloraniline. Pour cette opération, nous avons dû mettre au point une méthode de préparation de l'éthyl-2 benzothiazole par un procédé identique à celui utilisé pour le méthyl-2 benzothiazole mais en utilisant de l'acide propionique à la place de l'acide acétique (l'acide propionique en présence d'anhydride acétique à l'ébullition se transforme en anhydride propionique). Le dérivé anilino-vinylé correspondant se fait encore par les mêmes méthodes que précédemment et il peut se représenter par :



Or il est facile d'en obtenir une anhydrobase, toujours par action de l'ammoniaque ; c'est ainsi que Hamer décrit le composé dérivé du méthylbenzothiazole et de l'aniline, éthylié à l'azote tandis que de notre côté nous avons préparé celui dérivant de la parachloraniline, du méthyl-2 benzothiazole méthylé à l'azote ; ils ont respectivement pour nom : l'éthyl-1 anilinoisopropylidène-2 benzothiazoline (F = 92° c) et la méthyl-1, parachloranilinoisopropylidène-2 benzothiazoline (F = III° c) que l'on décrit :



Dans ce cas, lorsque nous sommes en présence du sel d'onium, la tautomérisation 2,3 bloquée par le CH_3 est impossible et l'hydrogène mobile reste sur des groupes azotés vraisemblablement suivant la formule 2. Or les composés ci-dessus se transforment également en composés acétylés sur l'azote anilino par ébullition dans l'anhydride acétique, ce qui confirme notre raisonnement et nous représenterons les dérivés anilino-vinylés dans les conditions de nos expériences par la formule suivante :



SPECTRES D'ABSORPTION :

La variation du substituant R' dans le sens : H , OCH_3 , Cl , NO_2 introduit un effet bathochrome, ceci est dû selon Brooker (52) à l'augmentation de la basicité d'un azote porteur de charge ; il y a alors stabilisation de la forme imonium, d'une part par effet électronégatif du substituant et d'autre part du fait de l'effet électromère dû à la charge positive (52).

Or les anhydrobases, très solubles dans la pyridine et l'alcool, présentent dans ces solvants un maximum d'absorption légèrement décalé vers les petites longueurs d'onde, par rapport à celui du sel d'onium, mais qui suit la même progression vers le rouge dans le sens de variation des substituants déjà mentionnés. Cette comparaison a été faite avec le tableau des maximums d'absorption des composés anilino-vinylés à l'état de sels, publié par Van Dormael (52) et les spectres que nous avons obtenus dans l'alcool et la pyridine (pour le méthyl-2 benzothiazole dans ce dernier solvant). Nous voyons que l'effet bathochrome est dû en majeure partie à l'électronegativité du substituant tandis que l'effet électromère a une part d'activité bien faible.

Les dérivés anilinovinyliques que nous avons obtenus ont donc été caractérisés en général sous la forme d'anhydrobases, composés qui, jusqu'alors, ont été très peu étudiés par les chercheurs ; seule Hamer a décrit quelques préparations légèrement différentes des nôtres (11) de dérivés de l'aniline et surtout pour des bases éthylées à l'azote.

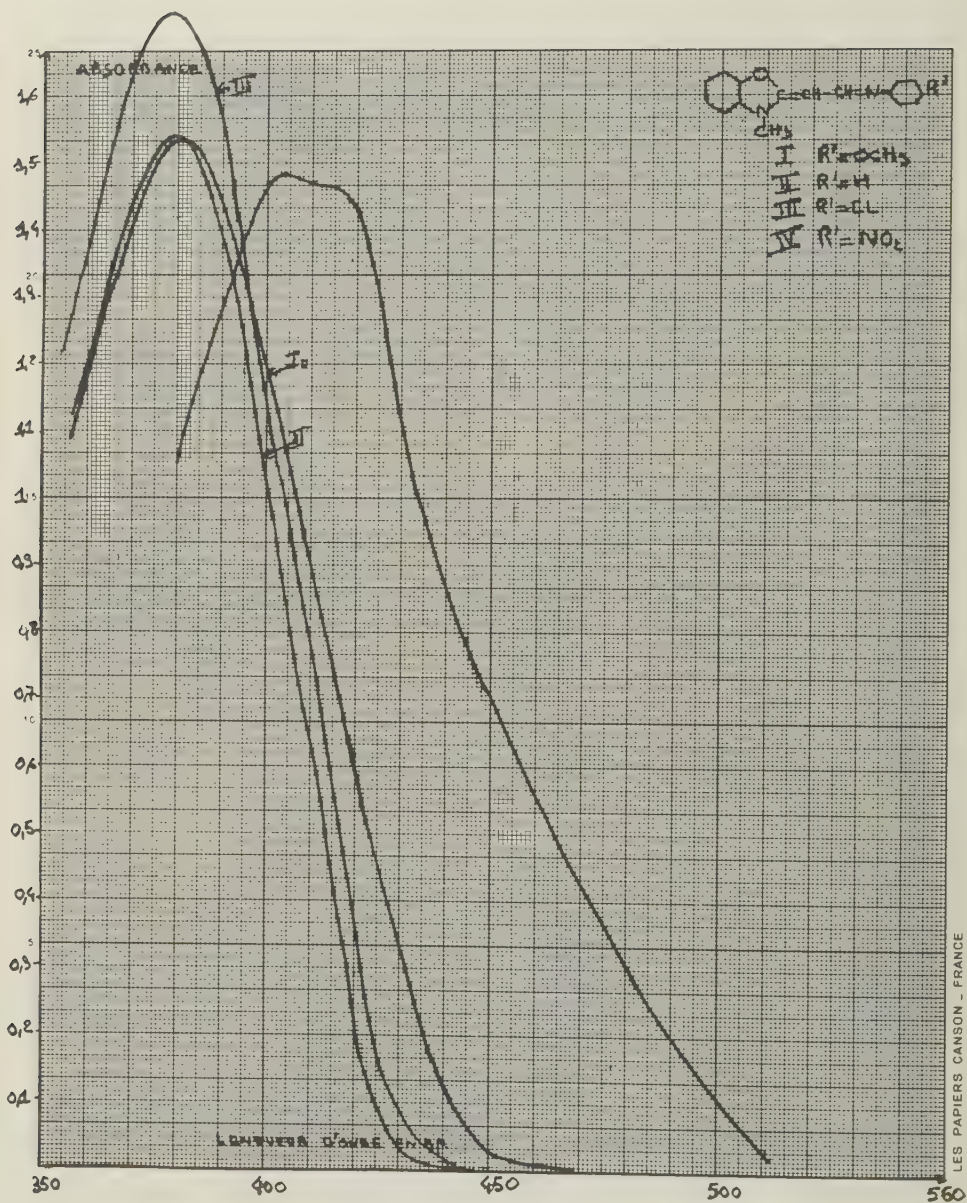
Les anhydrobases que nous avons préparées, et qui font l'objet de cette étude sont classées dans le tableau ci-après. Elles possèdent les mêmes propriétés que les sels correspondants si ce n'est une solubilité accrue dans les solvants organiques et des points de fusion peu élevés et nets. Il est ainsi plus facile de les obtenir dans une pureté analytique sauf pour les dérivés de l'aniline qui, du fait de leur point de fusion très bas, ont tendance à former des huiles.

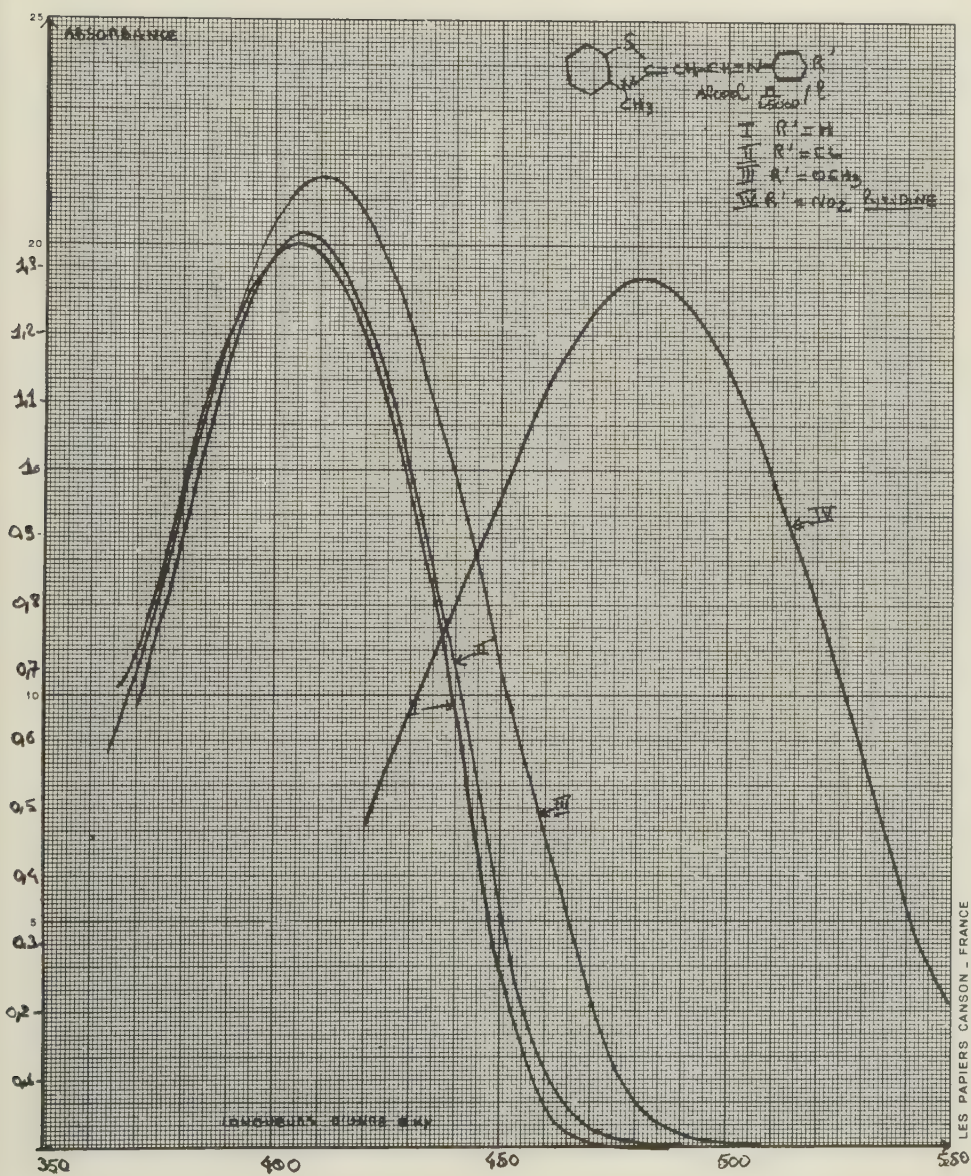
Elles présentent une fluorescence à la lumière de Wood en solution et à l'état solide. Leur réactivité en milieu neutre ou alcalin est de même nature que celle des sels d'onium, tandis qu'en milieu acide nous retrouvons la quaternisation avec un léger effet bathochrome.

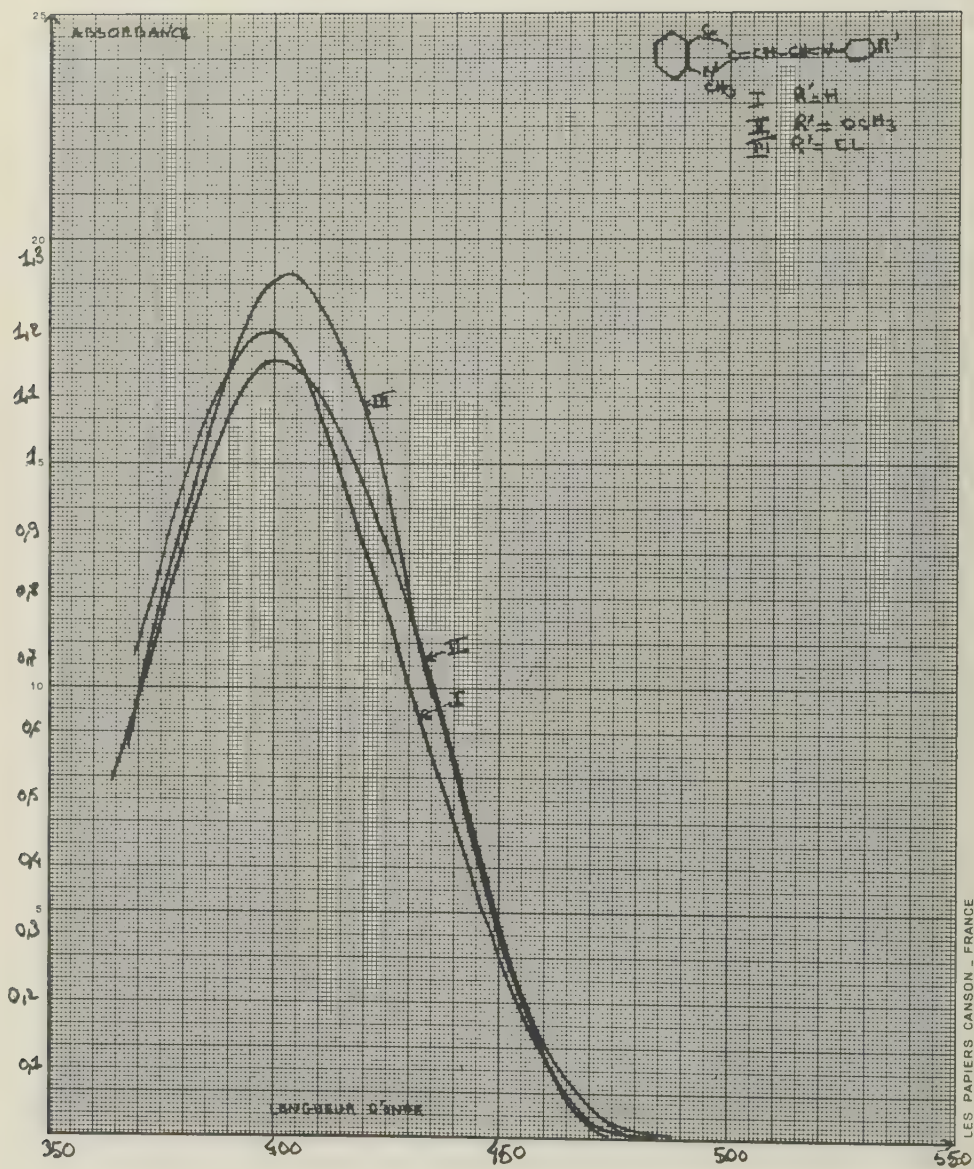
Actuellement ces dérivés sont employés comme sensibilisateurs et super-sensibilisateurs photographiques (-11-) ; ce sont également des intermédiaires précieux pour la synthèse des cyanines notamment dissymétriques.

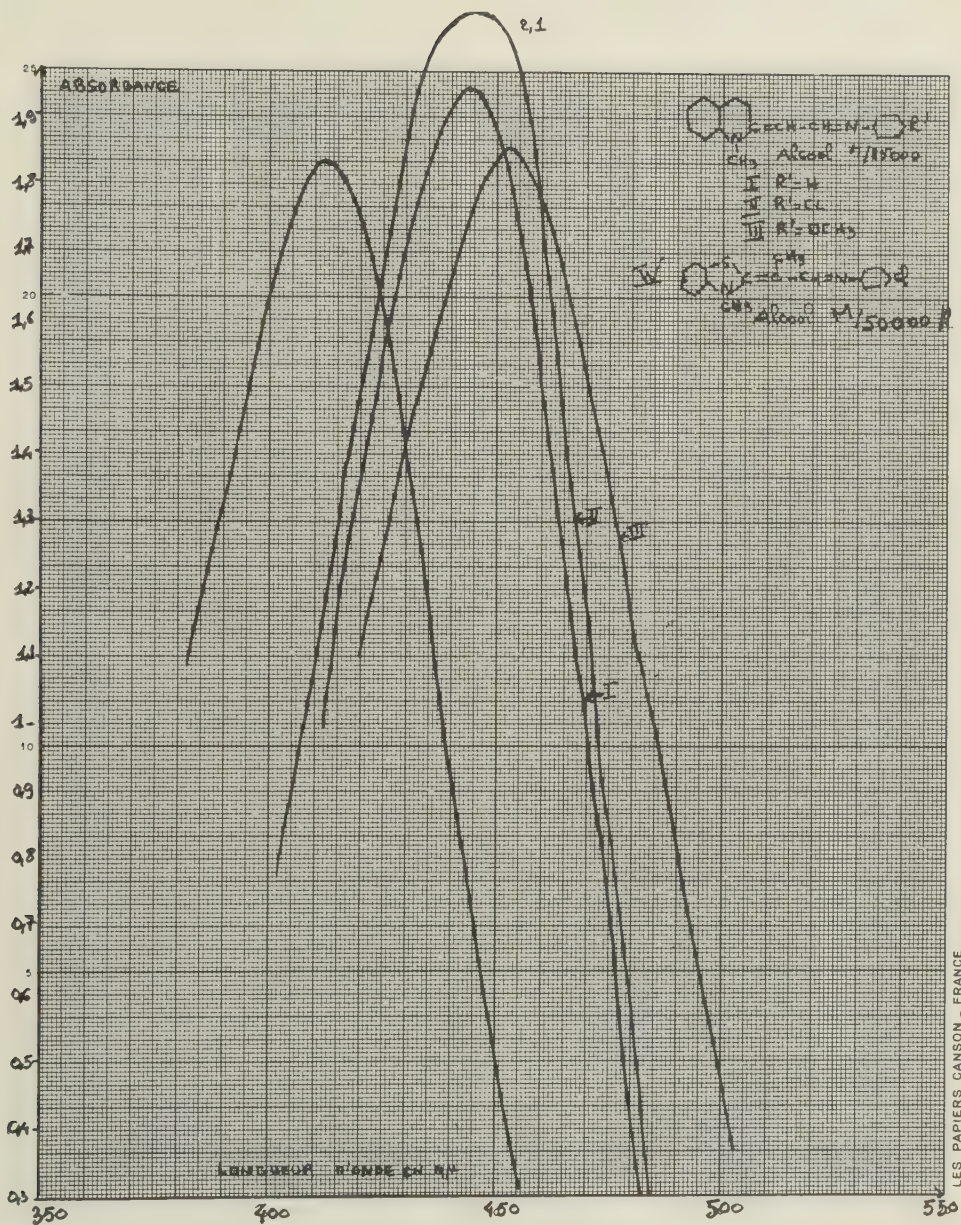
TABLEAU DES CARACTERISTIQUES DES ANHYDROBASES

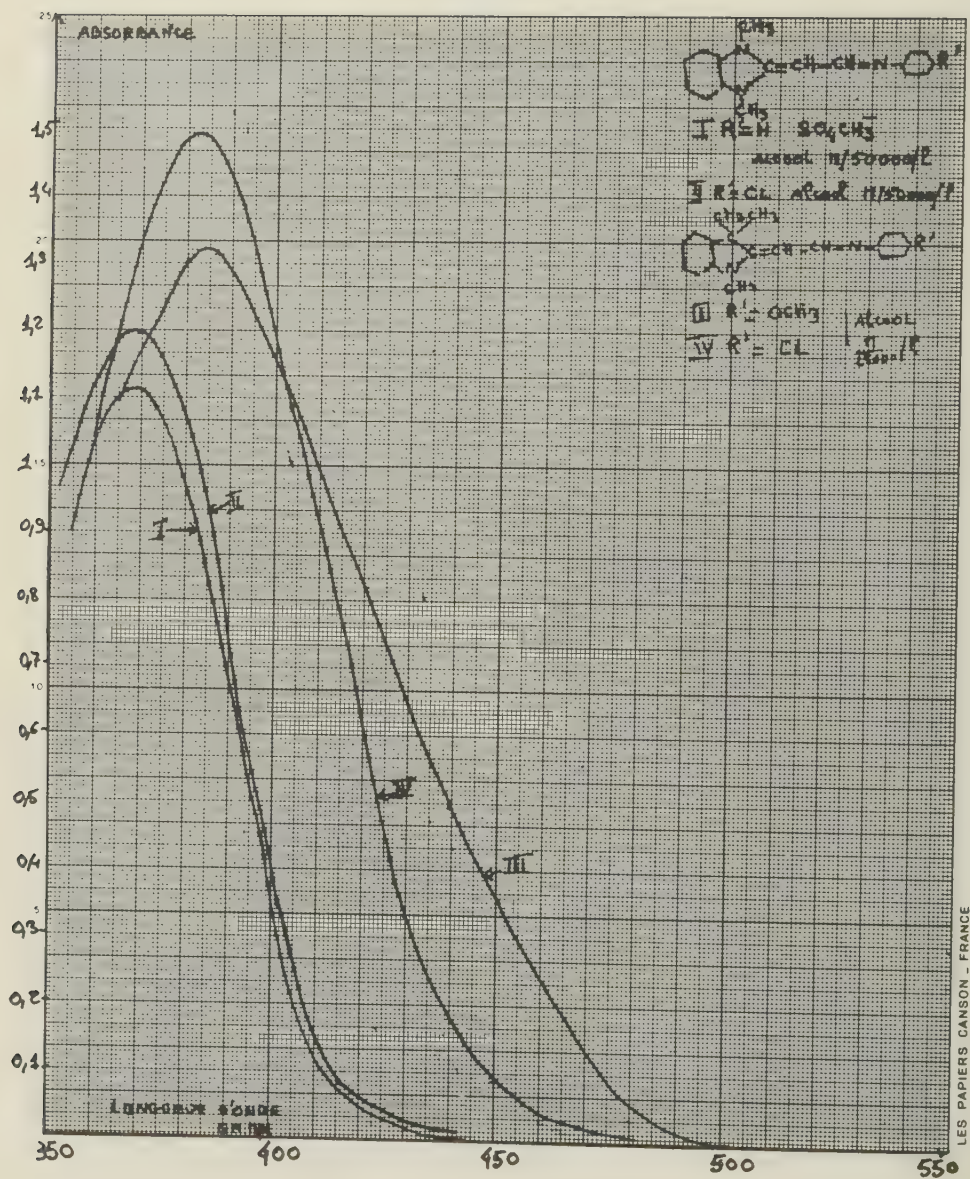
<u>Y = S</u>	<u>Alcool</u>	<u>Pyridine</u>
R' = H F = 98°	$\lambda = 405 \log. (\epsilon) = 4,52$	$\lambda = 396 \log. (\epsilon) = 4,52$
R' = OCH ₃ F = 148°	$\lambda = 411 \log. (\epsilon) = 4,55$	$\lambda = 402 \log. (\epsilon) = 4,52$
R' = Cl F = 145°	$\lambda = 406 \log. (\epsilon) = 4,52$	$\lambda = 407 \log. (\epsilon) = 4,53$
R' = NO ₂ F = 202°	$\lambda = 447 \log. (\epsilon) = 4,52$	$\lambda = 482 \log. (\epsilon) = 4,51$
<u>Y = Se</u>		
R' = H F = 160°	$\lambda = 399 \log. (\epsilon) = 4,475$	
R' = OCH ₃ F = 161°	$\lambda = 400 \log. (\epsilon) = 4,46$	
R' = Cl F = 144,5°	$\lambda = 403 \log. (\epsilon) = 4,49$	
<u>Y = O</u>		
R' = H F = 70°	$\lambda = 380 \log. (\epsilon) = 4,585$	
R' = OCH ₃ F = 146°	$\lambda = 382 \log. (\epsilon) = 4,58$	
R' = Cl F = 138°	$\lambda = 379 \log. (\epsilon) = 4,63$	
R' = NO ₂ F = 206°	$\lambda = 404 \log. (\epsilon) = 4,57$	
<u>Y = C(CH₃)₂</u>		
R' = H F = 88°	$\lambda = 378 \log. (\epsilon) =$	
R' = OCH ₃ F = 133°	$\lambda = 385 \log. (\epsilon) = 4,51$	
R' = Cl F = 119°	$\lambda = 383 \log. (\epsilon) = 4,57$	
<u>Y = CH = CH -</u>		
R' = H F = 88°	$\lambda = 444 \log. (\epsilon) = 4,685$	
R' = OCH ₃ F = 97°	$\lambda = 453 \log. (\epsilon) = 4,66$	
R' = Cl F = 119°	$\lambda = 445 \log. (\epsilon) = 4,41$	
<u>Y = N(CH₃)</u>		
R' = H F = 210°	$\lambda = 368 \log. (\epsilon) = 4,44$	
SO ₄ CH ₃		
R' = Cl F = 194°	$\lambda = 369 \log. (\epsilon) = 4,47$	









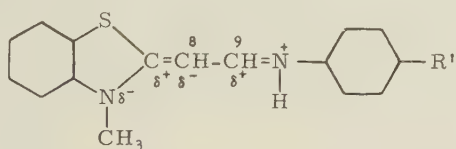


ENSEMBLE DES RÉSULTATS CONCERNANT L'ACTION DES SELS DE DIAZONIUM SUR LES DÉRIVÉS ANILINOVINYLIQUES DES BASES AZOTÉES HÉTÉROCYCLIQUES

REACTIONS DE COPULATION DES DERIVES 2- β ANILINOVINYLIQUES DU METHYLBENZOTHIAZOLE

Pour cette étude nous avons utilisé des sels de diazonium d'amines simples ; ce sont toutes des anilines substituées en para de la fonction amine par différents groupes, ceci afin de faciliter l'interprétation des phénomènes, les variations d'un composé à un autre ne se produisant plus que par effet d'induction. Ces différentes amines sont les suivantes : aniline, p. anisidine, p. chloraniline, p. nitraniline, acide sulfanilique, acide p. aminobenzoïque, p. toluidine, p. aminophénol. Les diazotations ont été effectuées par les méthodes classiques suivant la nature de l'amine, en général en phase aqueuse et en présence d'acide chlorhydrique.

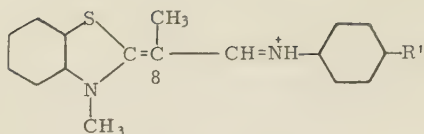
Il est utile avant d'aborder les résultats, de voir s'il existe plusieurs alternatives de réactions lorsque l'on met en présence un sel de diazonium avec un composé anilino-vinyle. Pour cela nous reprenons la formule attribuée précédemment aux composés envisagés, dans de telles conditions :



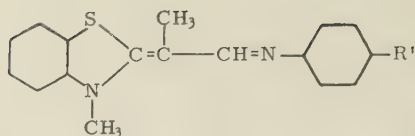
La comparaison expérimentale des anhydrobases et des sels d'onium correspondants montre, que, par copulation, il se forme dans les deux cas le même produit, à savoir un colorant monoazoïque. Or d'après la structure des anhydrobases la réaction ne peut avoir lieu que sur le carbone 8 ou le carbone 9.

Cependant l'étude des distributions électroniques possibles et le fait que nos composés sont simplement des sels d'onium de méthyl-2 benzothiazole dont un des hydrogènes du groupe méthyle réactif en 2 est substitué, nous indique que la copulation n'est guère possible qu'en 8.

Nous avons vérifié indirectement cette proposition, en essayant l'action des diazoïques sur les dérivés anilino-vinyle α -méthylés que nous avons décrits dans le chapitre précédent. De tels composés, qui dérivent encore du sel de méthyl-2 benzothiazole mais cette fois par une double substitution sur le carbone réactif, ne nous ont jamais donné de copulation.



Sel du dérivé ϕ -méthylé



anhydrobase du dérivé α -méthylé

L'ensemble de toutes ces considérations semble donc bien indiquer que la fixation d'un groupe azoïque se fera sur le carbone 8 ; la preuve formelle de ce résultat nous est fournie, comme on le verra plus loin, par la synthèse directe de nos colorants.

CONDITIONS DE LA REACTION DE COPULATION

1/ La réaction se fait en général très facilement, cependant elle exige un PH au moins égal à 6 ; ainsi elle est très rapide dans un mélange eau-pyridine et même en milieu hétérogène (le copulant n'étant pas totalement dissout). La copulation est quantitative et on peut considérer qu'elle est complète au bout d'une heure environ.

En règle générale, pour obtenir une réaction, il suffit donc de verser le diazoïque tamponné dans une suspension-dissolution de sel d'onium ou d'anhydrobase au sein d'un mélange froid eau-pyridine. La pâte épaisse obtenue est ensuite essorée et lavée à l'alcool. Il est alors possible de la cristalliser dans différents solvants.

2/ Cependant on peut et il est parfois nécessaire d'opérer à un PH plus élevé (eau + ammoniacque, eau + phosphate trisodique) avec toutefois l'inconvénient d'une décomposition possible du diazoïque. En effet tous les sels de diazonium envisagés ne réagissent pas tous de la même façon et si l'ion paranitrobenzènediazonium réagit le plus vite et avec le plus d'intensité, l'ion p.méthoxybenzènediazonium ne donne une réaction qu'avec difficulté et à un PH assez important. L'ion p.hydroxybenzènediazonium, qui théoriquement est un des composés les moins électrophiles, ne nous a jamais permis d'observer de copulation (de même pour l'ion diméthyl p. aminobenzènediazonium).

3/ Enfin les différents composés anilino-vinyls présentent également des différences de réactivité, celle-ci passant par un minimum pour les dérivés substitués par des groupes très électronégatifs (surtout NO_2) qui exigent un PH élevé et se caractérisent par une réaction lente et même parfois nulle.

RESULTATS DES REACTIONS DE COPULATION

I - Remarque générale

Les sels d'onium et les anhydrobases correspondantes donnent, tous les deux, les mêmes résultats, dans les mêmes conditions, à savoir des colorants monoazoïques dans des proportions quantitatives. Nos travaux ont été effectués chronologiquement en deux temps, correspondant chacun à l'obtention de nouveaux colorants et à une meilleure caractérisation de la réaction.

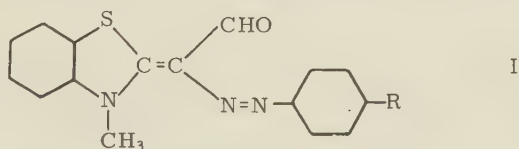
II - Première série d'essais :

Dans les expériences primitives, nous avons fait réagir les diazoïques sur les bases ou sur les sels, suivant le tableau ci-après, en cristallisant les colorants obtenus au moyen de la pyridine aqueuse ou d'un acide organique, seuls bons solvants de ces nouveaux composés. Pour chaque copulation, on

obtenait un seul colorant de formule générale différente suivant les cas et nous avons isolé de cette manière deux sortes de produits correspondants à deux structures différentes I et II :

Anilinovinylique de substituant R'	R' = H	R' = OCH ₃	R' = Cl	R' = NO ₂	R' = N(CH ₃) ₂
Diazoïque de substituant R					
R = H	I	II	I	I	I
R = Cl	I	II	I	I	I
R = OCH ₃	I	II	I	I	I
R = NO ₂	I	I	I	I	I
R = SO ₃ H	II	II	II	I	I

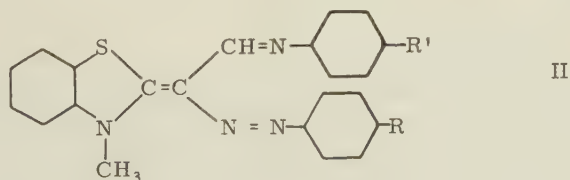
Pour la plupart des composés anilinovinyliques sauf approximativement ceux dérivant de la paraanisidine, le colorant obtenu présente la structure suivante I :



Nous nous trouvons donc en présence des mêmes colorants obtenus par action des sels de diazonium sur les dérivés acétanilidovinyliques (64) : c'est-à-dire qu'il se produit une copulation sur le carbone 8 et en même temps une hydrolyse du groupe acétanilido pour donner l'aldéhyde correspondant. Cette analogie des résultats était évidemment prévisible.

Nous appellerons ces dérivés : colorants de la "seconde" famille ou colorants aldéhydiques.

Les dérivés de la paraanisidine et certaines copulations avec le diazoïque de l'acide sulfanilique donnent un autre groupe de dérivés que nous appellerons colorants de la "première famille" ou colorants intermédiaires. Ils sont caractérisés par un groupe azoïque également sur le carbone 8 mais sans qu'il y ait hydrolyse du groupe anilino c'est-à-dire conservation du groupement base de Schiff des anhydrobases :



Cependant, bien que peu de représentants de cette famille soient isolés nous pouvions en déceler beaucoup d'autres, soit lors des analyses, soit lors de mesures spectrométriques. En effet ces composés des deux familles sont solubles dans les mêmes solvants et pratiquement de la même façon. A cette difficulté de cristallisation s'ajoute la facilité des colorants intermédiaires à se décomposer pour donner les colorants aldéhydiques ; et cela au fur et à mesure des cristallisations successives surtout si l'on doit élever la température ; si bien que les premières cristallisations donnent un mélange des deux sortes de composés et les dernières, le produit aldéhydique pur.

D'ailleurs les colorants intermédiaires que nous avons isolés dans cette première partie n'ont qu'une stabilité relative et s'ils résistent à la pyridine aqueuse à la température d'un bain-marie, une ébullition prolongée dans ce solvant ou dans un acide les dégrade rapidement.

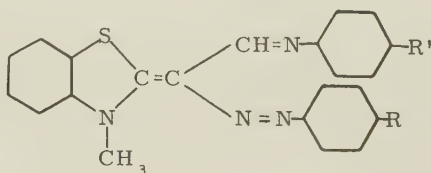
III - Essais ultérieurs :

Dans d'autres séries d'essais, nous avons écarté les solvants utilisés primitivement et qui favorisaient trop la tendance à l'hydrolyse des composés de la première famille. Il fallait donc des solvants anhydres et neutres. Ce sont le benzène ou le toluène que nous avons utilisés le plus souvent pour reprendre et cristalliser le produit brut de la copulation.

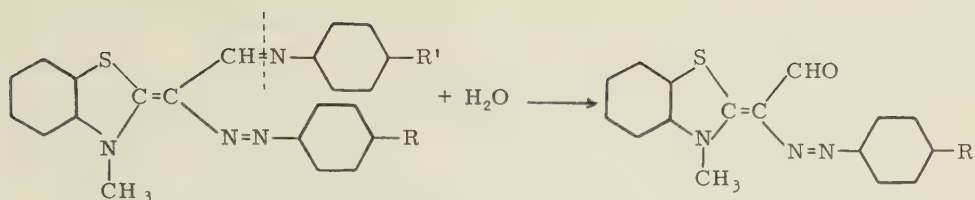
Ces solvants, quoique médiocres au point de vue rendement de cristallisation, nous ont permis d'isoler dans presque tous les cas les composés intermédiaires et de les purifier analytiquement. Seuls ceux provenant des copulations du diazoïque de la paranitraniline sont très difficiles à isoler et à purifier du fait de leur insolubilité et de l'insolubilité des impuretés présentes.

Les colorants intermédiaires provenant des anhydrobases dérivant de la paraanisidine sont relativement stables, les autres par contre sont d'une très grande fragilité et se détruisent quelquefois par simple contact avec de l'eau chaude et même dans des solvants anhydres avec exposition trop prolongée à l'air. Toutefois lorsqu'ils sont très purs, il est possible de les cristalliser dans un solvant non anhydre comme la pyridine aqueuse. Cette contradiction apparente montre l'influence catalytique prépondérante des impuretés.

En conclusion, les diazoïques et les dérivés anilinovinyls à l'état de sels ou à l'état d'anhydrobases présentent la réaction de copulation pour donner des colorants de formule générale :



La présence du groupe azoïque affaiblit considérablement la liaison $\text{CH} = \text{N}$ de la base de Schiff des composés anilinovinyls. Cette liaison ordinairement stable est ici facilement hydrolysable en milieu aqueux ou par simple élévation de la température. Le produit primitivement obtenu subit alors une dégradation qui donne naissance à de nouveaux colorants du type :



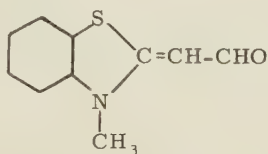
de telle sorte que des composés intermédiaires différents, mais caractérisés par le même groupe azoïque, engendrent les mêmes colorants aldéhydiques. La fonction qui caractérise ces derniers est aisément décelable par la formation de dinitro-2,4 phénylhydrazones et la réaction sur la dimédone.

Ces structures sont confirmées par l'analyse et la synthèse suivante :

SYNTHESE DIRECTE DES COLORANTS

Cette opération constitue également une seconde étude d'une base méthylène substituée différemment.

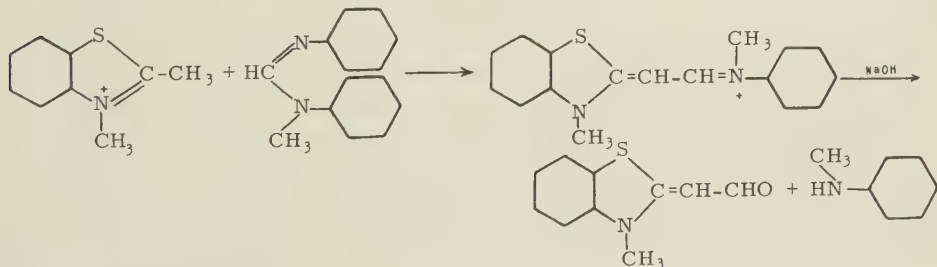
Notre point de départ a été le composé aldéhydique suivant, que l'on nomme : formylméthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline :



PREPARATION DE L'ALDEHYDE :

Sa préparation, décrite dans la littérature sous la forme unique de brevets, comprend deux méthodes distinctes :

a) Le premier brevet consiste à utiliser la N-méthyldiphénylformamidine pour la préparation du dérivé anilinovinylique qui lui correspond. Ce dernier se fait par chauffage dans l'anhydride acétique bouillant d'un mélange de formamidine et de sel d'onium de méthyl-2 benzothiazole. Après quelques manipulations ce produit est isolé à l'état pur et traité par une solution alcaline dans un appareil d'entraînement à la vapeur. Il se produit une hydrolyse du groupe anilino affaibli par la présence du groupe méthyle, et l'aldéhyde obtenu est cristallisé dans le benzène. La réaction peut s'écrire :



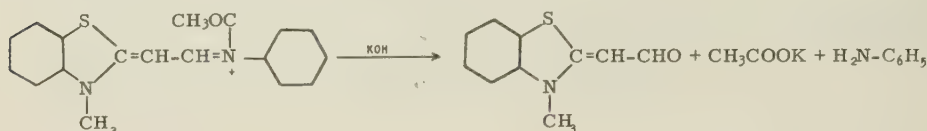
BREVET N° DRP 679 289

Nous avons fait quelques essais avec cette méthode, la méthyldiphénylformamidine ayant été préparée par la méthode déjà utilisée pour les diphenyl-

formamidines, c'est-à-dire une distillation d'un mélange d'aniline et de monométhylaniline en excès.

Cependant, la seconde méthode nous a semblé préférable car elle est plus rapide et exige des manipulations plus simples.

b) Dans ce cas (EP 460 268), on réalise l'hydrolyse du groupe acétanilido dans l'iodométhylate d'acétanilidovinylbenzothiazole par action de la potasse alcoolique ; ceci avec des proportions bien déterminées de potasse, d'alcool et d'eau, le tout réagissant suivant :

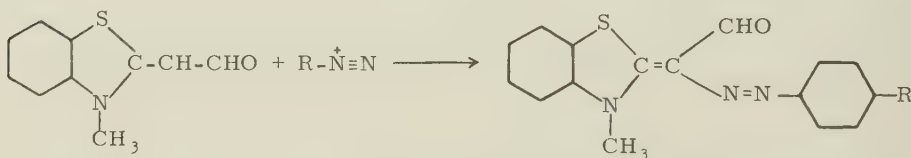


Nous avons repris ce brevet en utilisant le méthylsulfate d'acétanilidovinylbenzothiazole. Comme le mode opératoire n'était pas très explicite quant aux quantités, il a fallu opérer une série d'essais systématiques qui nous donnèrent une préparation un peu différente de celle du brevet, notamment quant au mode de cristallisation. Le rendement obtenu est acceptable (60 %).

L'aldéhyde obtenu fond à 112° et à l'inconvénient de produire facilement une huile avec les solvants ce qui oblige à des cristallisations à froid. Dans les laboratoires industriels c'est un produit utilisé pour des synthèses diverses de cyanines ou sensibilisateurs photographiques.

ACTION DES DIAZOIQUES SUR LE FORMYLMETHYLENE -2 METHYL -1 BENZOTHAZOLINE

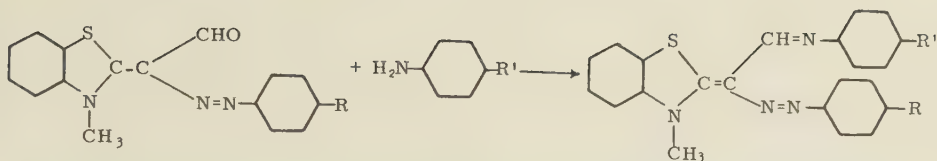
En faisant agir différents sels de diazonium sur cet aldéhyde, nous avons obtenu des copulations sur le carbone 8 et la formation de colorants aldéhydiques identiques à ceux obtenus par les mêmes diazoïques sur les dérivés anilino-vinylques .



Ces copulations se font facilement en milieu eau-pyridine et donnent un colorant directement cristallisé.

L'identité des produits obtenus ainsi avec les précédents a été contrôlée par les points de fusion de mélange, la comparaison des spectres et celle des dinitro-2,4 phénylhydrazones.

D'autre part l'action de la paraanisidine sur ces colorants aldéhydiques dans un milieu anhydre comme la pyridine sèche ou l'alcool produit, avec un rendement faible, les colorants intermédiaires identiques également à ceux que nous avons déjà mentionnés :

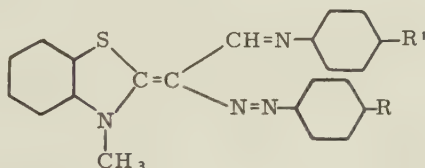


Cette condensation assez nette avec la paraanisidine ne s'observe pratiquement pas avec les autres anilines substituées en para, du fait peut-être de la fragilité des composés intermédiaires correspondants. La réaction aboutit certainement à l'établissement d'un équilibre.

Nous sommes ainsi remontés, par synthèse, aux colorants initiaux et les deux séries de colorants obtenus par des matières premières différentes sont identiques. La structure de nos composés est donc ainsi démontrée et les formules proposées étant exactes, nous allons étudier chacune des deux familles de colorants.

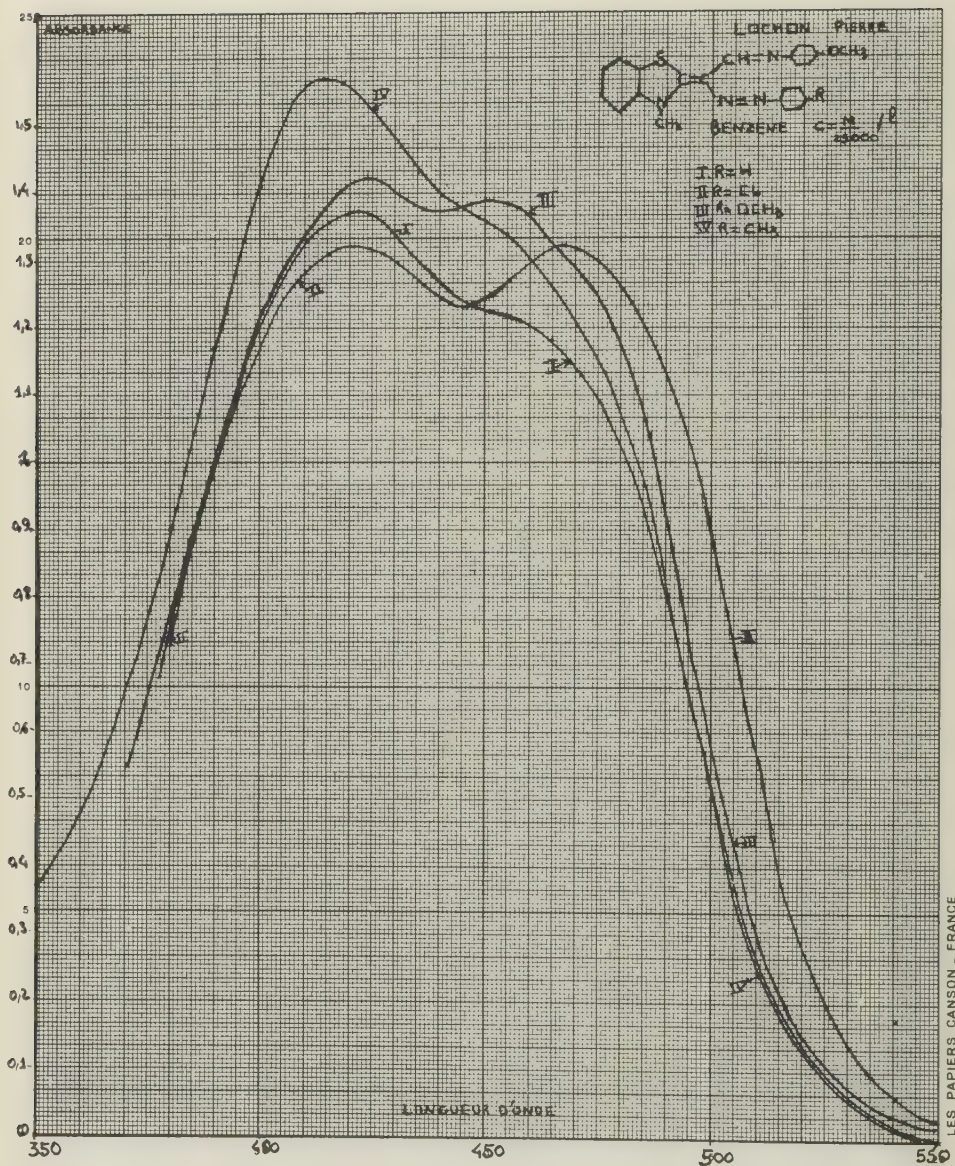
COLORANTS DE LA PREMIERE FAMILLE OU COLORANTS INTERMEDIAIRES

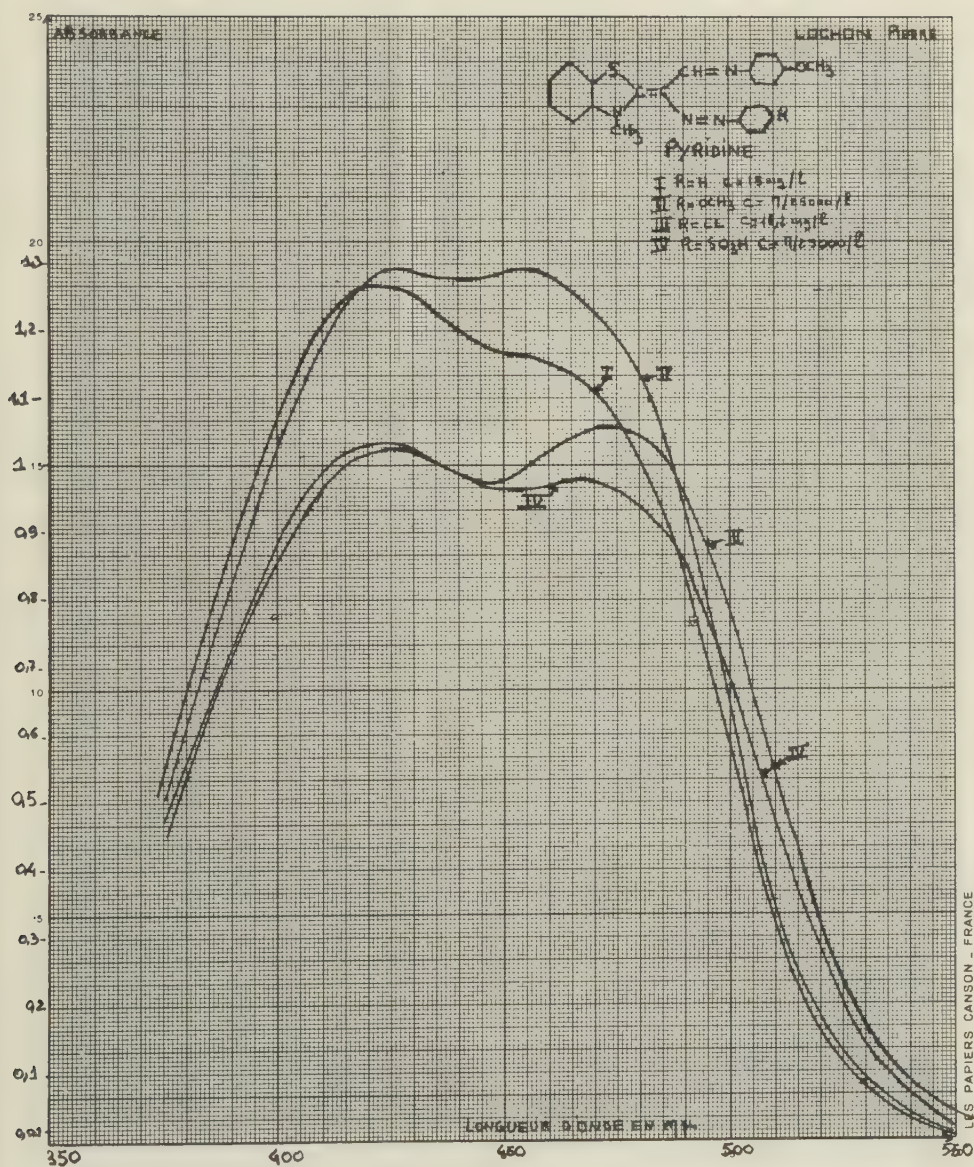
Ils possèdent la formule générale :

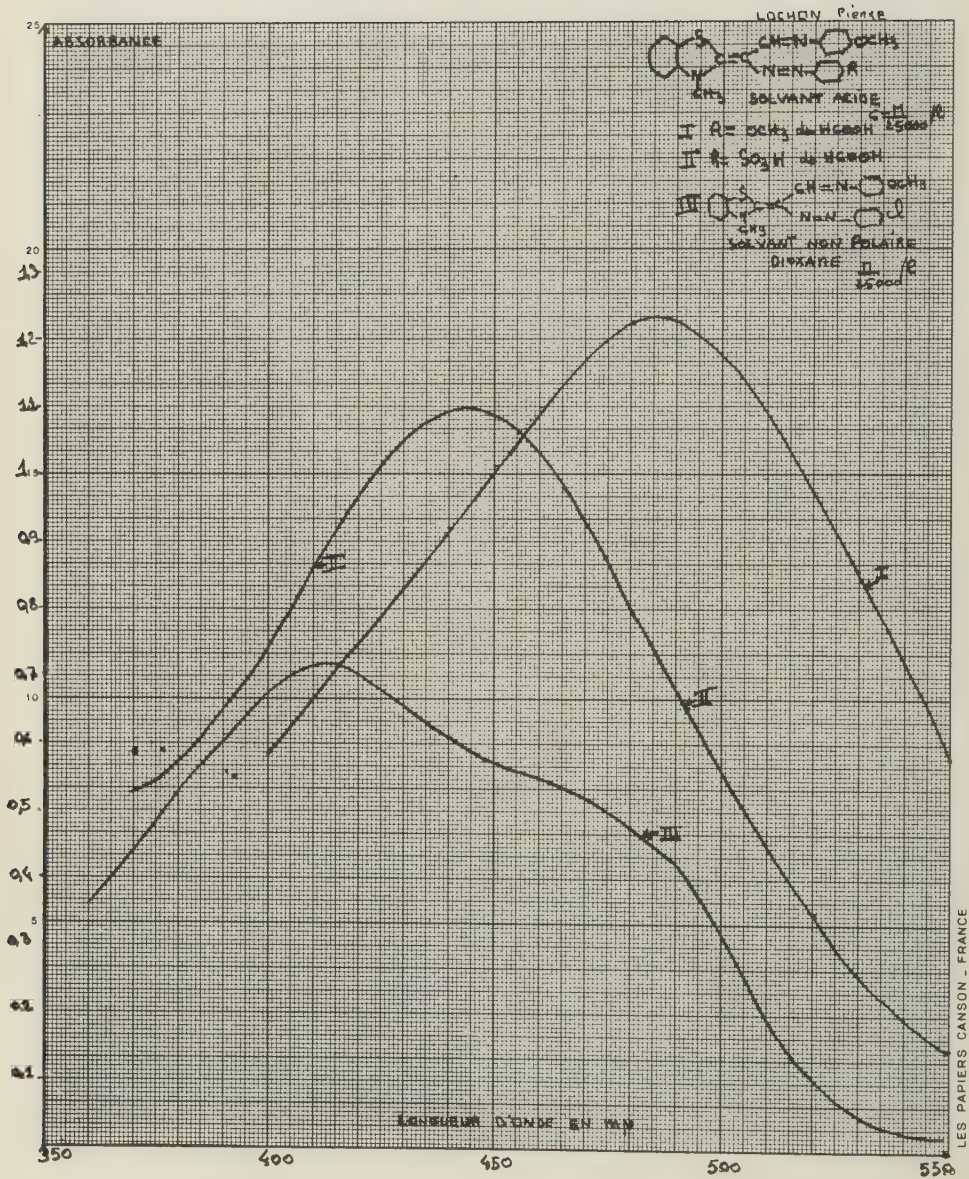


Nous avons préparé ainsi :

<u>R' = H</u>			<u>BENZENE</u>	<u>PYRIDINE</u>
R = H	F = 186°	λ = 417	log. (ε) = 4, 52	
R = Cl	F = 202°	λ = 423-460	log. (ε) = 4, 53-4, 54	
R = OCH ₃	F = 167°	λ = 420-448	log. (ε) = 4, 55-4, 55	
R = NO ₂	F = 215°	λ = 402-515	log. (ε) = 4, 31-4, 59	
<u>R' = Cl</u>				
R = H	F = 166°	λ = 421	log. (ε) = 4, 61	
R = Cl	F = 208°	λ = 418	log. (ε) = 4, 57	
R = OCH ₃	F = 150°	λ = 426-443	log. (ε) = 4, 60-4, 60°	
R = SO ₃ H	F = 257°	λ = insol.	log. (ε) = insoluble	λ = 414
R = CH ₃	F = 180°	λ = Dec	log. (ε) = Dec	log. (ε) = 4, 62
<u>R' = NO₂</u>				
R = Cl	F = 215° impur	λ = 450	log. (ε) = impur épaulement 420	
<u>R' = OCH₃</u>				
R = H	F = 180°	λ = 422	log. (ε) = 4, 54	λ = 423
R = Cl	F = 202°	λ = 420-467	log. (ε) = 4, 52-4, 52	log. (ε) = 4, 41-4, 45
R = OCH ₃	F = 184°	λ = 424-452	log. (ε) = 4, 55-4, 54	λ = 424-455
R = CH	F = 168°	λ = 415	log. (ε) = 4, 59	log. (ε) = 4, 54-4, 45
R = SO ₃ H	F = 250° dec.	λ = insol.	log. (ε) = insoluble	λ = Dec
				log. (ε) = Dec
				λ = 424-467
				log. (ε) = 4, 40-4, 57







Seul le dernier groupe, obtenu par cristallisation dans la pyridine aqueuse, donne des résultats quantitatifs tandis que les autres dérivés, exigeant des cristallisations répétées, s'obtiennent avec des rendements peu élevés en produits purs, ce qui ne veut pas dire que la réaction n'est pas quantitative, bien au contraire car les rendements en produits bruts sont très élevés.

PROPRIETES :

Ce sont des corps que l'on peut cristalliser à partir des carbures aromatiques, surtout du benzène. La pyridine peut être employée lorsqu'ils sont déjà relativement purs ou pour les plus stables. Les cristaux obtenus sont en général des aiguilles jaunes ou oranges ou mêmes rouges.

Les solutions varient du jaune au rouge et ne présentent pas de fluorescence contrairement aux dérivés anilino-vinyliques.

Les points de fusion varient suivant le substituant R' et dans chaque groupe défini par ce nombre, suivant le substituant R donnant ainsi toute une gamme régulière de température. Pour un R donné, le point de fusion varie avec R' mais reste inférieur à celui du composé aldéhydique correspondant.

La sensibilité à l'hydrolyse de ces colorants est très grande. Elle est variable dans chaque série et présente un minimum dans le dernier groupe du tableau. Cela peut s'expliquer si l'on admet que dans notre cas, le groupe OCH_3 possède le plus faible pouvoir inductif par rapport à ceux de H, Cl, NO_2 . En effet on peut observer qualitativement, que la stabilité des composés intermédiaires augmente au fur et à mesure que diminue l'électronégativité du substituant R ou R'. Cette stabilité passe par un minimum dans le cas où $\text{R}' = \text{NO}_2$ donnant un corps pratiquement impossible à cristalliser.

Malgré ces différences, l'hydrolyse est générale par chauffage dans une solution d'acide fort à 2 % ou par ébullition dans la pyridine aqueuse et on retrouve quantitativement le colorant aldéhydique.

Il est possible d'isoler un chlorhydrate qui se forme parfois lors de la copulation si l'on ajoute un peu de HCl. Dans le cas des dérivés de l'anisidine ils sont relativement stables et très solubles dans l'eau.

SOLUBILITE :

Ces colorants sont très solubles dans le benzène, la pyridine, sauf lorsque le substituant est un NO_2 ou un SO_3H . Les dérivés de l'aniline et de l'anisidine sont assez solubles dans l'alcool et l'acétone. La solubilité dans les solvants acides comme l'acide acétique ou l'acide formique est très grande mais il se produit souvent une hydrolyse.

SPECTRES D'ABSORPTION :

Les spectres ont été faits en général dans le benzène car il ne s'y produit pas de réaction. Nous avons également obtenu quelques spectres dans la pyridine ou un acide organique mais seulement pour les dérivés de la p-anisidine seuls stables dans ces cas. Les autres conduisant à des mélanges des deux familles de colorants. Il y a également quelques spectres dans d'autres solvants polaires ou non polaires de manière à pouvoir faire des comparaisons.

Dans le visible, ces colorants ne présentent qu'une bande d'absorption unique possédant un maximum suivi d'un fort épaulement qui souvent se transforme en un deuxième maximum, quelquefois, même plus important. On peut

donc dire que cette bande unique se décompose en fait en deux bandes propres qui sont décalées vers le rouge par rapport au maximum du colorant aldéhydique ou du dérivé anilino-vinyle correspondant.

Ceci s'explique par l'augmentation des structures de résonance possibles dans cette famille. Les deux maximums distinguables ont alors pour origine respectivement une des chaînes de résonance ; pour le premier en partant des courtes longueurs d'onde c'est la chaîne anilino-vinyle et pour le deuxième la chaîne azoïque. L'importance de ce dernier croît avec l'électro-négativité du substituant de la chaîne qu'il représente. Enfin ces deux maximums se rapprochent parfois jusqu'à paraître presque confondus, ceci correspond à un maximum de résonance entre les deux chaînes (ex. $R = OCH_3$, $R' = OCH_3$), cette résonance existant toujours partiellement et expliquant ainsi le décalage observé entre l'anhydrobase ou le colorant aldéhydique.

Il se produit un effet bathochrome suivant la variation des substituants R ou R' , en général dans le sens : H , OCH_3 , Cl , CH_3 , SO_3H , $COOH$, NO_2 . Un autre effet bathochrome bien plus important se produit en milieu acide. Il provient, comme nous le verrons plus loin, de la création d'une structure de résonance supplémentaire par tautomérie entre la forme azoïque et la forme phénylhydrazone. Comme la résonance entre les deux chaînes est à ce moment-là encore plus importante, ceci se traduit avec le décalage vers le rouge très important, par une bande d'absorption symétrique à un seul maximum. Un acide relativement fort est nécessaire comme l'acide formique, ce phénomène étant pratiquement nul avec l'acide acétique.

Il est intéressant de comparer ces observations avec celles résultant de la comparaison des anhydrobases et avec leur sel d'onium au point de vue spectral. Dans ce cas le décalage de la forme base à la forme sel est très faible, par absence de résonance dans la chaîne phényliminoéthylidène.

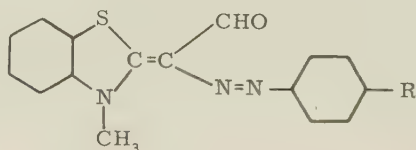
Dans les autres solvants les décalages existent suivant leur polarité mais sont peu marqués. On doit cependant noter, la diminution du coefficient d'extinction dans le dioxane.

Cette résonance entre les deux chaînes, ajoutée aux liaisons doubles conjuguées dans chaque chaîne ainsi qu'aux deux noyaux benzéniques confèrent à la molécule une structure plane qui retient sur ses propriétés physiques et notamment sur son aptitude à teindre les fibres textiles possédant une structure cristalline prononcée (Crylor).

Les autres propriétés chimiques dérivent de celles des colorants aldéhydiques que nous allons examiner maintenant.

COLORANTS DE LA SECONDE FAMILLE DU COLORANTS ALDEHYDIQUES

Ils ont pour formule générale :



Leurs constantes physiques sont présentées dans le tableau ci-après dans lequel nous avons maintenu les colorants intermédiaires, mais classés d'une façon différente, ce qui permet une meilleure comparaison.

Substituant R	Colorant aldéhydique	Colorants intermédiaires
	Benzène	Benzène
R = H	F = 200° λ = 407 log. (ϵ) = 4,46 Pyridine λ = 409 log. (ϵ) = 4,45	R'=H F = 186° λ = 417 R'=OCH ₃ F = 180° λ = 422 R'=Cl F = 166° λ = 421
R = OCH ₃	F = 195° λ = 410 log. (ϵ) = 4,48 Pyridine λ = 412 log. (ϵ) = 4,48	R'=H F = 167° λ = 420-448 R'=OCH ₃ F = 184° λ = 424-452 R'=Cl F = 150° λ = 426-443
R = Cl	F = 228° λ = 413 log. (ϵ) = 4,46 Pyridine λ = 414 log. (ϵ) = 4,50	R'=H F = 202° λ = 423-460 R'=OCH ₃ F = 202° λ = 420-467 R'=Cl F = 208° λ = 418 R'=NO ₂ F = 215° λ = Dec 450
R = NO ₂	F = 277° λ = 472 log. (ϵ) = 4,40 Pyridine λ = 491 log. (ϵ) = 4,45	R'=H F = 215° λ = 402-515
R = SO ₃ H	F = 253° λ = insoluble dec. Pyridine λ = 426 log. (ϵ) = 4,36	R'=OCH ₃ F = 250° λ = 413-467 dec. pyridine R'=Cl F = 257° λ = 414 pyr
R = CH ₃	F = 221° λ = 408 log. (ϵ) = 4,50 Pyridine λ = 410 log. (ϵ) = 4,46	R'=OCH ₃ F = 168° λ = 415 R'=Cl F = 180° λ = Dec
R = COOH	F = 264 λ = 473 log. (ϵ) = 4,33 Pyridine λ = 489 log. (ϵ) = 4,39	

PROPRIETES :

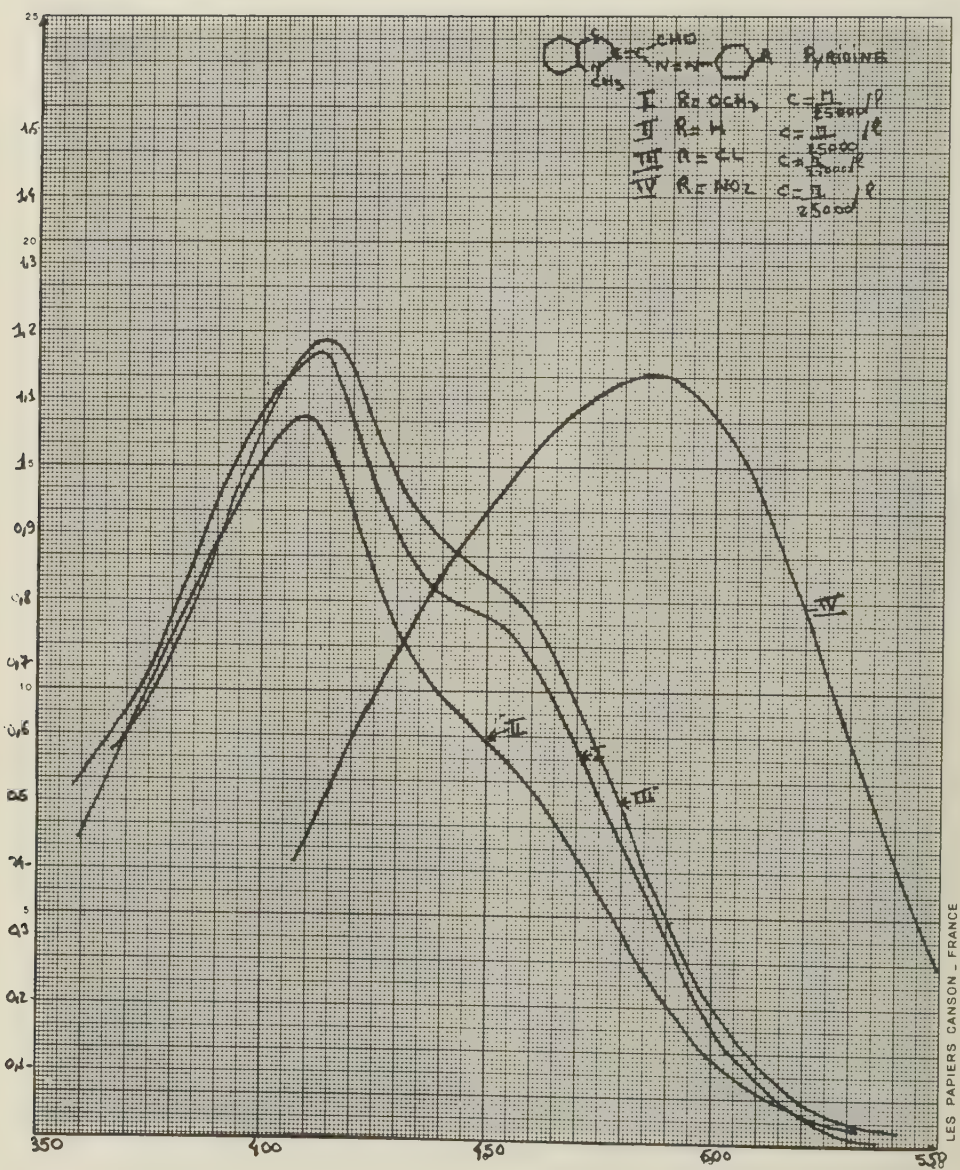
Ces colorants sont en général, solubles dans la pyridine, les carbures aromatiques et peu solubles dans les alcools, ceci à des degrés différents suivant le substituant R. Les dérivés dont R = NO₂ et SO₃H sont beaucoup moins solubles et seuls les acides organiques, principalement HCOOH, en donnent des solutions relativement concentrées. Les cristaux que l'on obtient sont soit des paillettes soit des aiguilles, et vont du jaune au bleu acier comme couleur.

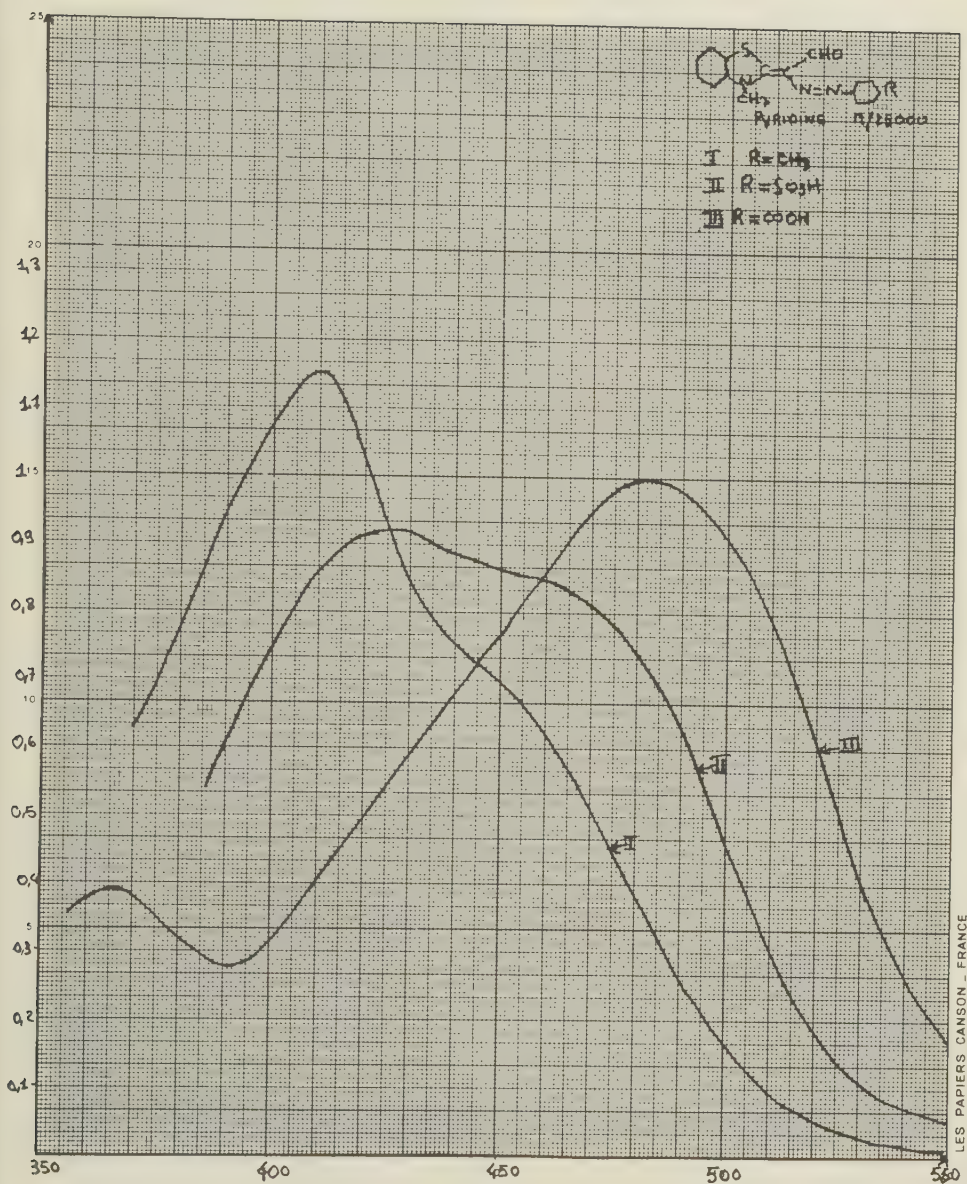
Les solutions dans différents solvants, varient de la couleur jaune à la couleur rouge. Les colorations sulfuriques sont du type jaune-rouge vif.

Le substituant SO₃H donne des sels internes avec l'azote hétérocyclique ce qui rend le composé particulièrement inerte. La solubilité dans des solvants communs est plus faible pour cette famille que pour la précédente, cette remarque n'étant valable que pour les corps de pureté analytique.

Comme le montre le tableau, les points de fusion étagés suivant l'électronégativité et l'encombrement du substituant, sont supérieurs à ceux des colorants intermédiaires.

Il est possible d'isoler le chlorhydrate, par action de HCl dans la solution alcoolique. Les composés obtenus sont peu stables à l'hydrolyse. Leur solubilité dans l'eau et l'alcool par contre est très grande.

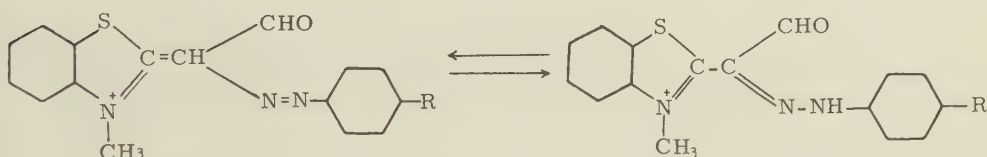




SPECTRES D'ABSORPTION :

Les solutions présentent dans le visible une bande unique d'absorption qui est décalée vers les petites longueurs d'onde par rapport à celle des composés étudiés auparavant. Ces observations ont été faites dans différents solvants comme le benzène, la pyridine ou le dioxanne. Le maximum très net est précédé d'un léger épaulement en milieu basique ou neutre. Le maximum principal correspond évidemment à l'unique chaîne de résonance principale qui est la chaîne azoïque. L'épaulement peut être attribué à la petite chaîne formylméthylène-2. Les coefficients d'absorption sont ici un peu moins élevés que précédemment.

La longueur d'onde du maximum varie suivant le solvant avec un net décalage vers le rouge en solution acide et disparition de l'épaulement. Ceci s'explique par l'augmentation du nombre de résonances possibles. En effet, le colorant à l'état de base ne peut s'écrire qu'au moyen d'une formule unique, tandis qu'un acide formant un sel avec un hydrogène mobile, donne naissance à une possibilité de tautomérisation dans laquelle apparaît notamment une phénylhydrazone :



Cette transformation, en supprimant la double liaison entre le carbone 2 et le carbone 8, fait disparaître l'épaulement constaté dans les solvants neutres ou basiques. Les solvants basiques augmentent l'effet bathochrome des substituants électronégatifs.

Un autre effet bathochrome se produit également quand le substituant varie dans l'ordre : H, OCH₃, Cl, SO₃H, CH₃, COOH, NO₂.

Ici non plus nous n'avons pas observé de phénomène de fluorescence à la lampe ultraviolette.

La présence du groupe aldéhydique, confirmée par l'obtention de dinitro-2,4 phénylhydrazones, confère à ces nouveaux azoïques des propriétés importantes de condensation qui vont permettre d'obtenir d'autres séries de colorants.

COLORANTS DERIVES DES COLORANTS ALDEHYDIQUES

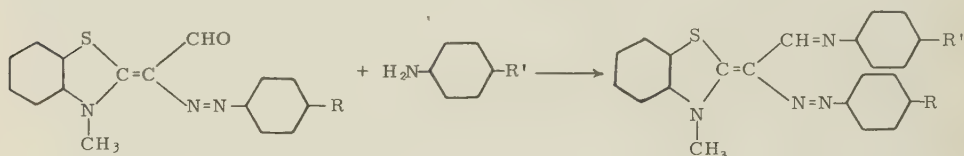
Ces colorants sont susceptibles, par leur fonction carbonyle, d'importantes réactions de condensations analogues à celles que présente la formylméthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline, aldéhyde de constitution analogue mais sans le groupe azoïque. Ces réactions relatives à cet aldéhyde que nous avons préparé auparavant, sont très utilisées dans les laboratoires industriels.

Dans le cas présent, le groupe azoïque va affaiblir la liaison d'autant plus que l'électronégativité du substituant sera plus grande ce qui va se traduire par une difficulté accrue pour obtenir ces réactions de condensation. Cependant le fait d'avoir le groupe azoïque préalablement fixé est important car les dérivés formés à partir de l'aldéhyde simple ne copulent pas obligatoirement et si la réaction a lieu la fixation ne se fait pas nécessairement sur le carbone 8. C'est ainsi que les dinitro-2,4 phénylhydrazones de l'aldé-

hyde simple sont inertes vis-à-vis de toute copulation alors que les colorants aldéhydiques donnent facilement à froid les phénylhydrazones.

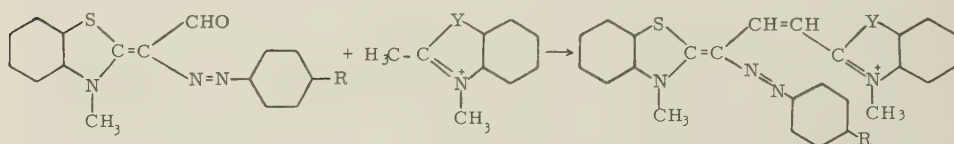
A - CONDENSATION AVEC LES ANILINES :

C'est une réaction que nous avons déjà décrite et qui consiste à préparer un composé intermédiaire par condensation des colorants aldéhydiques avec une amine substituée en para. Le solvant utilisé est surtout la pyridine anhydre, mais la réaction peut se faire également par chauffage à sec. Le rendement est faible et cette réaction n'a qu'un intérêt théorique pour confirmer la structure de nos produits.



B - CONDENSATION EN AZOCYANINE :

Cette réaction s'effectue par action d'un colorant aldéhydique sur un sel d'onium d'une base hétérocyclique à groupe méthyle réactif. Le résultat est une triméthinecyanine substituée par un groupe azoïque selon le schéma :



La réaction s'effectue par simple chauffage dans la pyridine anhydre ou l'acide acétique glacial. La difficulté d'obtenir une cyanine varie suivant la base utilisée ; c'est ainsi que la triméthylindolénine à l'état de méthylsulfate ne réagit pratiquement pas.

Nous avons préparé de cette manière :

Y = S

ALCOOL

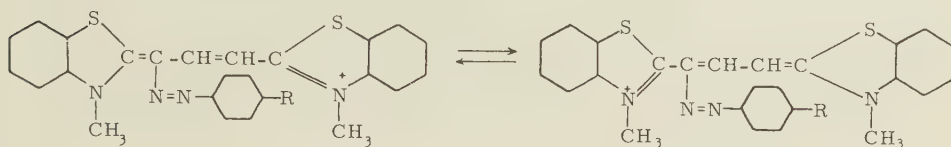
CH₃COOH

R = H	F = 244°	λ = 565-471	log. (ε) = 4,54-4,02	
R = OCH ₃	F = 248°	λ = 575-470	log. (ε) = 4,48-4,02	
R = Cl	F = 273°	λ = 562-475	log. (ε) = 4,48-4,02	
R = SO ₃ H	F = 262°	λ = insoluble		λ=468 log.(ε) = 4,46
R = NO ₂	F = 282°	λ = 569-482	log. (ε) = 4,57-4,52	λ=433 log.(ε) = 4,58
R = CH ₃	F = 250°	λ = 563	log. (ε) = 4,52-4,63	

Y = -CH=CH-

R = Cl	F = 259°	λ = 576-476	log. (ε) = 4,46-4,1	λ=425
R = NO ₂	F = 262°	λ = 490-578	log. (ε) =	

Ces azocyanines, comme les cyanines classiques, possèdent plusieurs structures possibles de résonance dont les deux formes extrêmes sont représentées par les formules suivantes



Lorsque les cyanines sont symétriques c'est-à-dire lorsque $Y = S$ le groupe azoïque n'a pas de position définie sur un des carbones en 8 par rapport aux hétérocycles. Il s'ensuit que l'on obtient la même cyanine, que l'on parte de la formylméthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline condensée avec le sel d'onium du monoazoïque de la méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline, ou que l'on parte d'un colorant aldéhydique condensé avec le sel d'onium du méthylbenzothiazole.

Il n'en est pas de même lorsque la cyanine est dissymétrique, c'est-à-dire lorsque $Y \neq S$, et le groupe azoïque à ce moment-là est défini par sa position par rapport à l'hétérocycle de départ.

COPULATION DES CYANINES :

Etant donné ces résultats, il était intéressant de savoir si les triméthinecyanines réagissaient avec les sels de diazonium. Effectivement Treibs et Zimmer-Galler ont réussi la copulation directe sur les cyanines en milieu acétique (-50-) et ils attribuent aux produits formés la structure que nous avons indiquée pour les azocyanines, mais les points de fusion n'ont pu être comparés car nous n'avons pas utilisé les mêmes anions ni les mêmes diazoïques. Cependant les spectres d'absorption sont en tous points semblables et notre synthèse est donc une confirmation de leurs travaux. Ils n'ont fait par contre des copulations que sur des cyanines symétriques, délaissant les dissymétriques qui doivent certainement conduire à des mélanges complexes. Par notre méthode ces dernières se font sans ambiguïté de structure.

PROPRIETES :

Les azocyanines se présentent sous forme de cristaux brun-violet à reflets gris. Elles sont difficilement solubles dans l'alcool, beaucoup plus solubles dans l'acide acétique et très légèrement dans les solvants chlorés. Ce sont des composés difficiles à purifier et ils se présentent souvent avec de l'eau de constitution (à peu près une mole par mole). Les points de fusion sont de l'ordre de grandeur des carbocyanines classiques. Les solutions sont de couleur nettement différente de celles de ces dernières : rouge-violet plutôt que les violets ou les bleus bien connus.

SPECTRES D'ABSORPTION :

Les azocyanines présentent à ce point de vue des propriétés particulières. En effet leur spectre, dans le visible, varie avec le PH de la solution et les différences présentées sont très grandes. Ainsi lorsque l'on part d'une solution légèrement basique de cyanine (alcool + ammoniacque) et que l'on ajoute peu à peu un acide, la couleur qui au départ était violet-rouge, passe au rouge, puis au rouge-orange et enfin au jaune vif qui reste la couleur définitive à partir d'une certaine acidité. Les couleurs transitoires entre le rouge-violet et le

jaune ne subsistent que dans un intervalle très court si bien que le passage aux deux colorations extrêmes est très net.

Ces propriétés qui ressemblent à celles d'un indicateur coloré sont des phénomènes réversibles et le changement de couleur inverse s'observe par addition d'un alcali à une solution acide. Nous avons pu doser, de cette manière, une solution de potasse alcoolique par l'acide chlorhydrique à l'aide de la cyanine qui vient en dernier sur notre tableau.

Les spectres peuvent alors se distinguer en trois formes possibles :

1) En milieu basique ou neutre

- On distingue une première bande à maximum très aigu qui se place dans le domaine d'absorption des triméthinecyanines ; il possède d'ailleurs l'allure et les caractéristiques des bandes des cyanines classiques et seule son importance à légèrement diminuée. Ce maximum est donc caractéristique de la chaîne polyméthinique et varie avec l'hétéroatome Y.

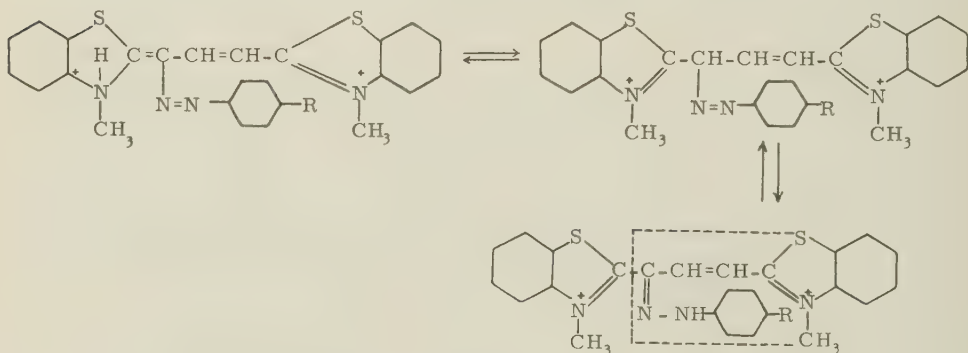
- On distingue ensuite une deuxième bande d'importance moindre en général et qui s'étale largement de 400 à 500 mμ. Elle correspond à la chaîne azoïque et à différentes résonances entre les deux chaînes comme le montre son décalage bathochrome.

2) En milieu légèrement acide

- la solution devient rouge et le maximum triméthinique diminue d'importance tandis que s'accroît le maximum correspondant à la chaîne azoïque.

3) En milieu acide

- le spectre a changé complètement et on n'observe plus qu'une bande unique présentant au début un épaulement dans la région d'absorption des carbocyanines qui disparaît au fur et à mesure qu'augmente l'acidité, tandis que le maximum principal se déplace vers les petites longueurs d'onde. Pour expliquer ces résultats il faut tenir compte des nouvelles structures que peut présenter la molécule par action d'un proton :



La chaîne de résonance polyméthinique se coupe donc et ne subsiste plus dans le spectre que par l'épaulement signalé puis disparaît de la forme cyanine. La chaîne azoïque, par contre, voit au début sa bande renforcée et c'est ce que l'on observe dans la région transitoire. Mais pour les acidités importantes, il se produit un nouvel équilibre qui ne correspond ni à une

chaîne azoïque ni à une chaîne polyméthinique et nous supposons l'existence d'une chaîne vinyl-phénylhydrazone comme c'est indiqué sur la figure.

Ce phénomène réversible s'observe en général avec un acide fort à moins que la substitution de la chaîne azoïque ne soit un radical très électronégatif.

C'est ainsi que les azocyanines substituées par un NO_2 ou un SO_3H subissent cette transformation par l'acide acétique. Si nous indiquons que les cyanines dérivées de l'aniline et de la paraanisidine ne se décolorent que dans l'acide chlorhydrique concentré, il est donc possible de représenter toute une gamme de PH par toute une gamme de cyanines.

C-PREPARATION ET ETUDE DES PHENYLHYDRAZONES SUBSTITUEES EN PARA :

Nous avons déjà vu que les colorants aldéhydiques avaient été caractérisés par la formation à froid de dinitro-2,4 phénylhydrazones. Ces dérivés possèdent deux groupes nitrés qui les rendent très inertes et très insolubles ce qui diminue par conséquent leur intérêt. On les obtient sous forme de sulfates mais il est aisé d'obtenir la base par action de l'ammoniaque. Celle qui dérive du colorant dans lequel $\text{R} = \text{NO}_2$ et qui possède donc trois groupes nitrés très électronégatifs a une basicité si faible que l'on obtient la base par simple contact avec l'eau.

Les phénylhydrazones substituées seulement en para, plus solubles et plus réactives présentent un intérêt plus grand. Leur préparation se fait par simple contact à chaud du colorant et de la phénylhydrazine dans l'alcool absolu légèrement acidifié. Il est possible ensuite de les cristalliser dans la pyridine, ce qui est d'ailleurs une preuve de leur stabilité.

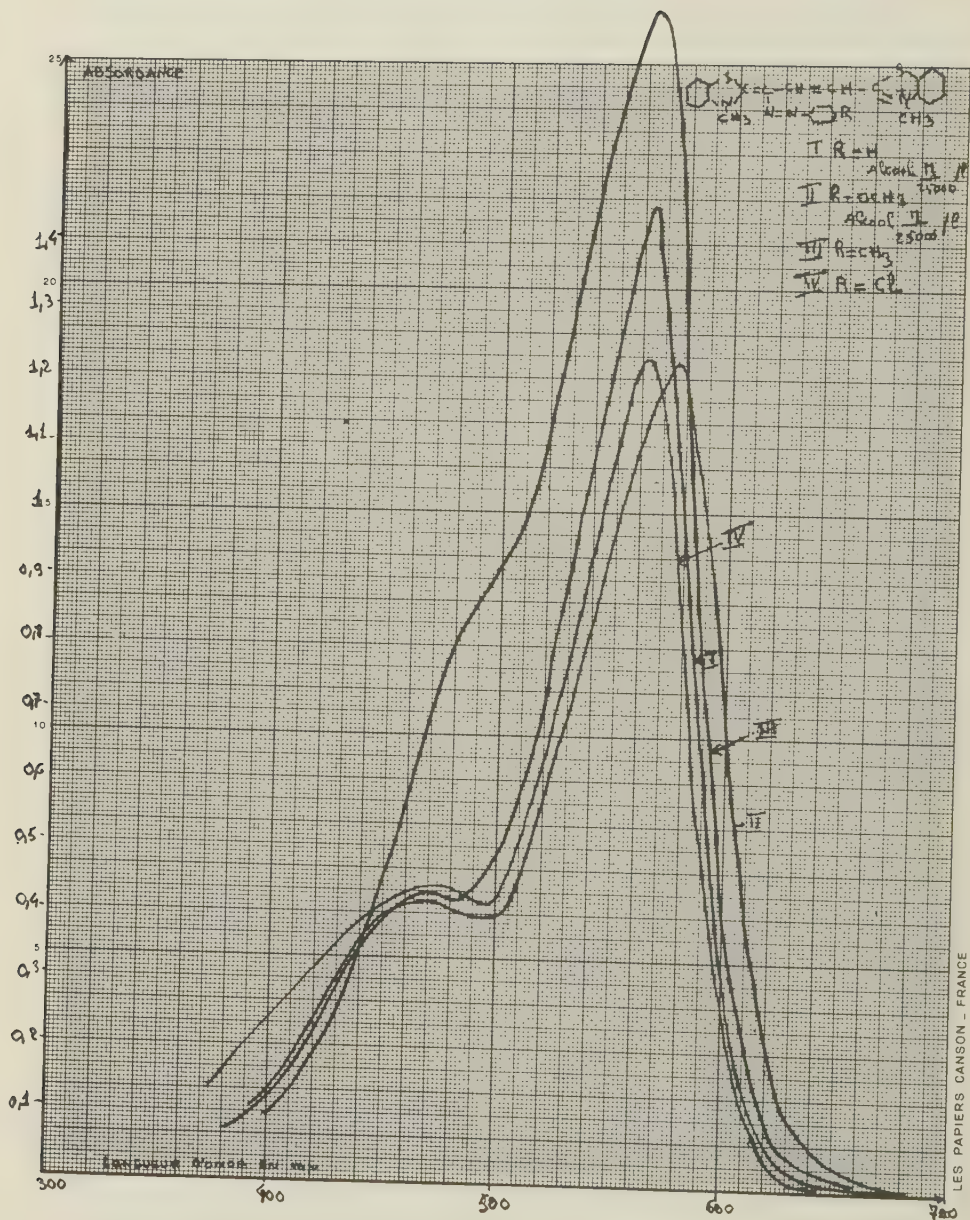
Nous avons employé la phénylhydrazine sous forme de chlorhydrate, la parachlorophénylhydrazine sous forme de chlorhydrate et la paranitrophénylhydrazine. Les hydrazones obtenues se présentent habituellement sous la forme de cristaux en aiguilles vertes ou rouges. Les composés sont solubles dans beaucoup de solvants mais très faiblement en donnant des solutions rouges ou brunes.

La réaction de préparation semble d'ailleurs se faire en deux temps, car alors que les colorants aldéhydiques et phénylhydrazones qui leur correspondent sont très peu solubles dans l'alcool, le mélange de phénylhydrazine et de colorants, même dans très peu d'alcool et à une température modérée se dissout presque instantanément, puis ultérieurement la phénylhydrazone précipite. Il y aurait donc d'abord une simple addition des deux réactifs puis élimination d'eau et précipitation de la phénylhydrazone.

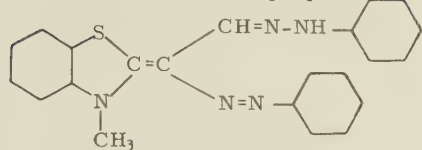
PROPRIETES :

Une première propriété résulte de la possibilité de se présenter sous deux formes suivant le solvant dans lequel la réaction est faite. La préparation dans l'alcool éthylique absolu donne un corps très coloré, peu soluble et dont le spectre d'absorption se situe vers le rouge.

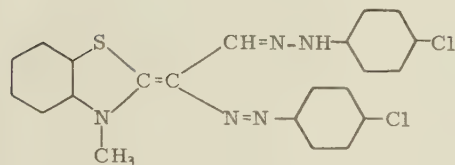
Si l'on remplace, par contre, l'éthanol par le n.butanol à l'ébullition, le composé obtenu est jaune, presque incolore et le maximum d'absorption se trouve à la limite de l'ultraviolet. Cependant l'analyse élémentaire en donne la même composition à moins de 1 % d'erreur. La première forme est d'ailleurs transformable en la seconde par chauffage dans le même solvant mais la transformation inverse n'a pas été réalisée.



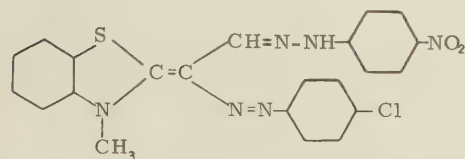
Nous avons ainsi préparé :



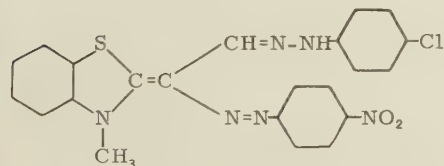
- | |
|---|
| 1- Décoloration mais composé huileux |
| 2- F=190° λ=390-485 log. (ε)=3,24-3,22 |



- | |
|---------------------------|
| 1- F=168° net λ=343 |
| 2- F=202° dec. λ =375-483 |



- | |
|---------------------------|
| 1- F=196° net λ=346 |
| 2- F=271° dec. λ =480-390 |

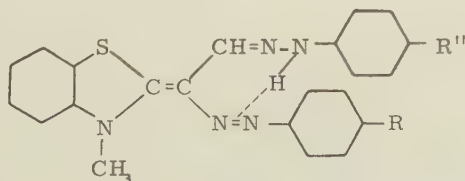


- | |
|---------------------------|
| 1- F=170° impur λ=354-426 |
| 2- F=220° dec. λ =382-475 |

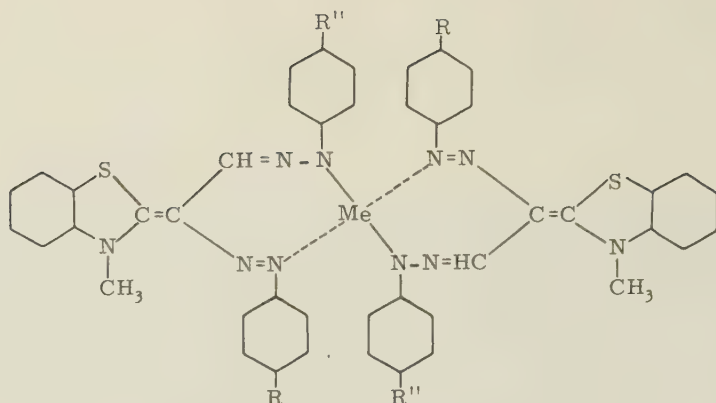
D'autre part ces composés, par simple action d'acétate de cuivre ou de nickel, ou d'un sel de chrome se transforment par ébullition dans l'alcool ou la pyridine, en complexes métalliques stables.

Ces complexes, assez difficiles à purifier, se présentent sous forme d'aiguilles brunes insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et solubles dans la pyridine. Très stables en milieu acide concentré, ils développent dans l'acide sulfurique concentré une coloration rouge. Leur solution alcoolique ou pyridinique est brun-jaune.

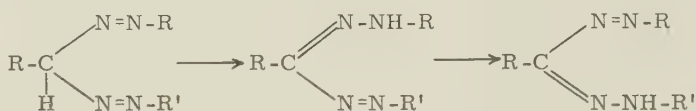
Cette propriété de complexant est due à la chélation d'un hydrogène entre la chaîne azofque et la chaîne phénylhydrazone :



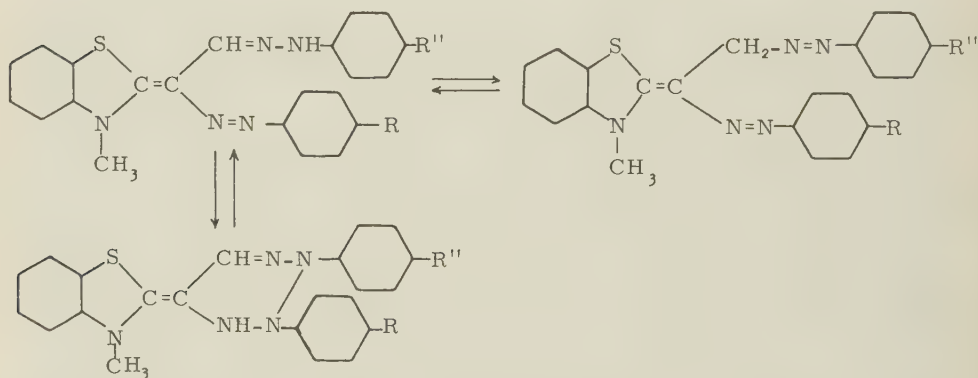
Nos résultats sont surtout qualitatifs, mais les quelques dosages que nous avons effectués malgré leur précision assez faible, semblent indiquer qu'un métal bivalent comme le cuivre ou le nickel se complexe suivant le schéma :



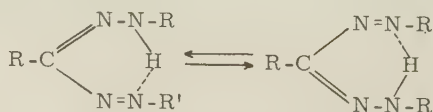
Les deux propriétés que nous venons d'exposer montrent une analogie avec un groupe de composés possédant ces propriétés d'isomérisation et de complexants, c'est le groupe des formazanes :



Les phénylhydrazones peuvent s'écrire de différentes façons par un jeu de formules tautomères :

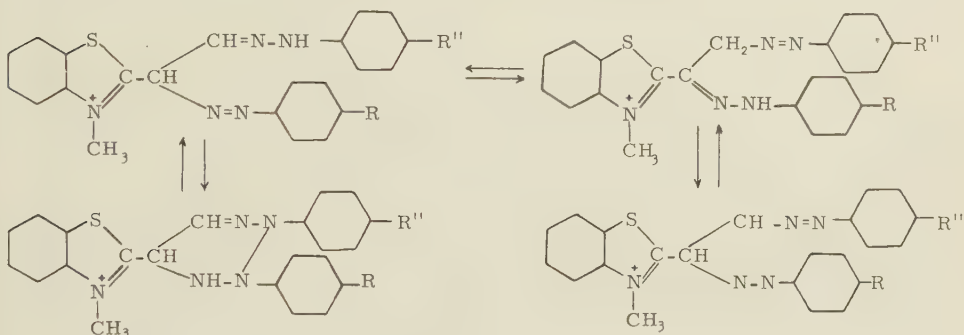


Les deux premières formes montrent l'isomérisation possible avec un diazoïque, que l'on ne peut pas préparer directement. Elles montrent également la différence essentielle avec les formazanes car, outre le fait qu'il existe dans notre cas un CH_2 supplémentaire, la tautomérisation n'a lieu que pour une des chaînes la seconde restant toujours sous la forme azoïque. Les formazanes sont d'ailleurs représentables par une mésomérisation si l'on tient compte de la chélation de l'hydrogène :



Dans les phénylhydrazones au contraire, l'hydrogène chélaté reste toujours attaché par covalence à la même chaîne. Enfin il existe une dernière différence : si l'on intervertit dans les formazanes R et R' le composé est toujours le même, ce qui n'a pas lieu ici par comparaison des deux derniers produits que nous avons préparés.

Cependant en milieu acide la similitude, déjà présente, entre les formazanes et les phénylhydrazones est plus complète car la tautomérisation gagne la chaîne azoïque qui peut prendre également la forme d'une chaîne hydrazone. Mais l'écriture par mésomérisation reste impossible à cause de la présence du CH₂ supplémentaire qui rend d'ailleurs toujours différents deux composés déduits par l'intervention de R et de R' :

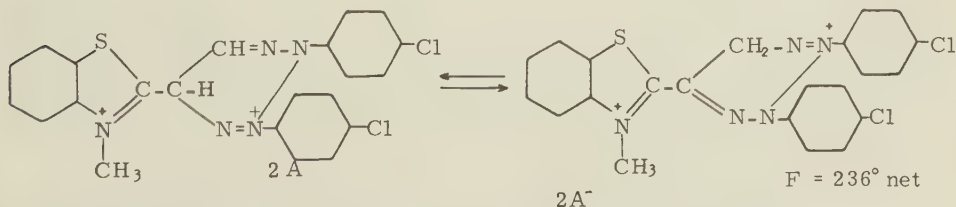


Cette similitude accrue en milieu acide est vérifiée par l'étude suivante :

OXYDATION DES PHENYHYDRAZONES :

Les oxydants doux, en l'occurrence le nitrite d'isoamyle, transforment ces composés en sels incolores ou très peu colorés qu'il est possible de précipiter de leur solution aqueuse par l'acide perchlorique. L'oxydation a lieu dans un milieu acéto-chlorhydrique et à la température ordinaire.

1/ Les essais de la parachlorophénylhydrazone II ont montré une décoloration assez rapide et l'obtention de deux produits. Le composé soluble dans l'eau et que l'on précipite sous forme de perchlorate est un composé incolore soluble dans l'acide acétique et qui retrouve une forme colorée par action des alcalis ou des réducteurs comme les sulfures ou même l'acide ascorbique. Par analogie avec les formazanes qui se transforment dans les mêmes conditions, en sels de tétrazolium incolores, on peut penser qu'il se produit ici une cyclisation avec un sel d'amine quaternaire sur un des azotes et perte d'hydrogène suivant un schéma tel que celui-ci :

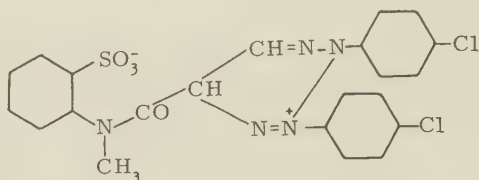


Cette hypothèse semble se vérifier lorsque l'on examine le spectre de la substance régénérée par réduction ; la bande obtenue se trouve environ

dans la même région que celle du produit de départ mais la présence de beaucoup d'impuretés rend la conclusion difficile : la faible quantité de sel dont nous sommes partis ne nous a pas permis d'effectuer une purification soignée du produit de réduction.

Une analyse d'azote sur le sel incolore semble de plus confirmer notre résultat.

A côté du produit soluble dans l'eau on trouve un précipité lorsque se fait la dilution par une grande quantité d'eau. Ce composé un peu plus coloré retrouve également une forme très colorée par action d'un réducteur mais le produit obtenu est soluble dans la soude et l'analyse correspond à peu près à une cyclisation suivie d'une ouverture du cycle thiazolique suivant :



La présence d'un tel produit s'explique par le fait que l'on doit ajouter le nitrite d'isoamyle en excès afin d'avoir une vitesse de réaction assez rapide, mais l'oxydation se poursuit alors plus loin.

2/ Une autre série d'essais plutôt qualitatifs sur la phénylhydrazone I montrent une oxydation et donc une décoloration très rapide ce qui la rend difficile à contrôler.

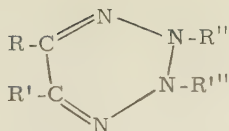
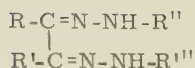
Les composés résultants tous solubles dans l'eau et incolores, retrouvent encore par réduction une couleur plus prononcée et semblable à celle des produits de départ.

Comme une partie des produits de réduction est encore soluble dans la soude nous sommes peut-être en présence d'un mélange de cyclisation simple et de cyclisation suivie d'ouverture du cycle. Il faut pourtant noter que le produit fond à 228° net et que la réduction en milieu alcalin peut dégrader la phénylhydrazone (qui s'est révélée assez peu stable) ce qui empêche l'identification avec le produit de départ. Cependant nous croyons que l'étude de cette phénylhydrazone serait plus facile que la précédente à condition de bien doser la quantité de nitrite ajoutée et de partir sur des quantités assez importantes de produit.

3/ Les nitrophénylhydrazones ou les parachlorophénylhydrazones de colorants nitrés n'ont donné aucune réaction, cette inertie provenant sans doute de l'électronégativité des substituants.

Cependant que ce soit par simple cyclisation ou par une oxydation plus poussée, les sels obtenus possèdent donc bien une grande analogie avec les sels de tétrazolum et ils devraient être nommés sels de tétrazinium. L'existence d'un tel cycle, peu connue et controversée, a été soutenue par plusieurs auteurs qui les ont préparés par oxydation d'osazones, corps très voisins de nos azoïques-phénylhydrazones (-44-).

Comme il existe plusieurs cycles tétraziniques, nous définirions ceux que nous supposons avoir préparés comme des cycles 1-2-3-4 tétraziniques. H. Von. Pechmann a ainsi préparé des 1-2-3-4 tétrazines suivant le schéma:



Vic tétrazine

Ceci avec deux séries distinctes de composés, différant par R'' ou R''' qui sont soit des groupes phényle, soit des groupes benzoyle.

L'étude de ces oxydations mériterait une étude plus complète et plus approfondie en cherchant les conditions les plus favorables et peut-être un oxydant mieux approprié, car les sels obtenus peuvent présenter un intérêt analogue aux composés tétrazoliques.

CONCLUSION

L'étude de ces phénylhydrazones est donc complexe et nous n'avons fait qu'esquisser une étude qui pourrait être beaucoup plus générale. Il faudrait généraliser ces réactions et déterminer la structure des composés obtenus notamment par des études spectrographiques dans le domaine de l'infrarouge.

Nous avons fait pour notre part quelques spectres sur un appareil peu dispersif et par conséquent peu concluant dans les considérations qu'il amène. Ces courbes ont été réalisées pour les cas d'isomérisie des phénylhydrazones.

L'examen de l'absorption pour un composé et son isomère montre une grande similitude d'aspect qui indique qu'il n'y a pas de réaction chimique lors de l'ébullition dans le butanol mais bien une isomérisie semblable à celle que présentent les formazanes, c'est-à-dire une isomérisie géométrique du type Syn-Anti par rapport à la liaison N = N.

D - AUTRES REACTIONS DE CONDENSATION :

Les exemples de condensation que nous avons donnés et qui sont le point de départ de nouveaux composés présentant des propriétés aussi particulières qu'intéressantes peuvent être généralisés pour toutes sortes de dérivés à hydrogènes mobiles capables, par leur réactivité, de se fixer avec élimination d'eau sur le carbone porteur de l'oxygène aldéhydique.

La vivacité et même la possibilité de la réaction dépendra non seulement de la réactivité de ces hydrogènes mobiles mis en jeu mais aussi de l'électronégativité et de l'encombrement du substituant présent dans le colorant aldéhydique utilisé.

Voici les principales réactions que nous avons décelées qualitativement :

- Réactions avec les composés caractéristiques des aldéhydes : sulfate d'hydrazine, sulfate d'hydroxylamine, chlorhydrate de semi-carbazide, dimédone.

- Réactions avec des groupes méthylène réactifs dans un composé en chaîne : acétylacétate d'éthyle, malonate d'éthyle, acétylacétone, etc. ceci par simple chauffage sans solvant mais en présence d'un agent alcalin.

- Réactions avec les groupes NH₂ en donnant des bases de Schiff; ex anilines substituées plusieurs fois, hétérocycles aminés.

- Réactions avec des groupes méthylène réactifs divers : comme la méthylphénylpyrazolone dont nous avons isolé un dérivé par condensation dans la pyridine. Nous avons obtenu un colorant jaune, cristallisable, et

de point fusion élevé. Sa structure n'a cependant pas été déterminée.

Toutes ces réactions demandent à être étudiées systématiquement pour pouvoir bien définir chaque colorant qui se forme et qui semble posséder parfois des propriétés particulières et inattendues.

ACTION DES DIAZOIQUES SUR LES DERIVES ANILINOVINYLIQUES DES HETEROCYCLIQUES AUTRES QUE LE METHYL-2 BENZOTHAZOLE

Il était important de savoir si les résultats que nous avons obtenus avec le méthyl-2 benzothiazole étaient valables également dans la série entière des bases hétérocycliques, pour la quinaldine, le méthyl-2 benzoséléna-zole, le diméthyl-2,3 benzimidazole, le méthyl-2 benzoxazole et la triméthylindolénine.

Nos essais ont porté sur les composés anilinovinyliques que nous avons préparés et décrits précédemment, soit à l'état de sel d'onium, soit à l'état d'anhydrobase.

En employant les mêmes amines que pour le méthylbenzothiazole, c'est - à-dire des anilines substituées en para, nous avons tout d'abord opéré dans des conditions semblables, en milieu pyridinique, puis à des PH plus élevés comme par exemple les milieux suivants :

- alcool ou acétone + ammoniacque
- eau + phosphate trisodique
- eau + solution sodique

Certains de nos essais ont eu lieu également dans l'acide acétique.

Dans la plupart des cas nous avons eu décomposition du diazoïque en retrouvant le composé anilinovinylique intact.

DERIVES DE LA QUINALDINE, DU DIMETHYLBENZIMIDAZOLE, DE LA TRIMETHYLINDOLENINE :

Aucune réaction, à part la formation d'une huile dans certains cas pour la triméthylindolénine mais qui est due sans doute à la décomposition du diazoïque.

DERIVES DU METHYL-2 BENZOXAZOLE :

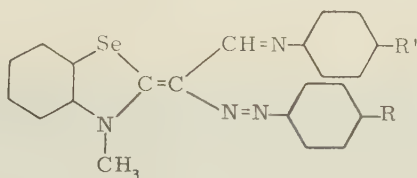
Dans presque tous les cas, il se produit une huile tandis que l'on ne retrouve presque pas de composé anilinovinylique de départ. Un essai de copulation en milieu anhydre que nous avons effectué n'a pas donné de résultat positif.

Il semble pourtant bien qu'en milieu aqueux il y ait commencement de réaction surtout avec l'ion paranitrobenzènediazonium. Mais il doit s'ensuivre une ouverture du cycle et la formation d'huile résineuse que l'on n'arrive pas à cristalliser.

DERIVES DU METHYL-2 BENZOSELENAZOLE :

C'est le seul cas de résultats positifs. L'action d'un diazoïque dans les mêmes conditions que pour le méthylbenzothiazole amène une copulation et nous pouvons répéter absolument tout ce que nous avons dit pour l'homologue soufré.

En effet le produit de copulation cristallisé dans le benzène et que nous appellerons produit intermédiaire, encore une fois, possède pour formule :



Nous avons isolé ainsi :

$R' = Cl$

Benzène

$R = H$	$F = 174^{\circ}$	$\lambda = 422$	$\log. (\epsilon) = 4, 56$
$R = Cl$	$F = 218^{\circ}$	$\lambda = 424$	$\log. (\epsilon) = 4, 55$
$R = OCH_3$	$F = 149^{\circ}$	$\lambda = 425-440$	$\log. (\epsilon) = 4, 55-4, 54$
$R = NO_2$	$F = 286^{\circ} \text{ dec}$	$\lambda = 412-513$	$\log. (\epsilon) = 4, 41-4, 64$
$R = SO_3H$	$F = 255^{\circ} \text{ dec}$	$\lambda = 415 \text{ pyr.}$	$\log. (\epsilon) = 4, 55 \text{ pyridine}$

$R' = OCH_3$

$R = Cl$	$F = 208^{\circ}$	$\lambda = 425-466$	$\log. (\epsilon) = 4, 45-4, 44$
----------	-------------------	---------------------	----------------------------------

$R' = H$

$R = Cl$	$F = 187^{\circ}$	$\lambda = 423-457$	$\log. (\epsilon) = 4, 525-4, 50$
----------	-------------------	---------------------	-----------------------------------

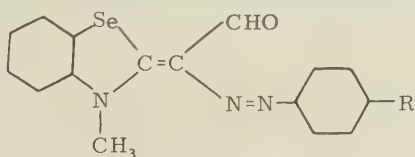
Cette liste n'est qu'un exemple et il est possible de produire de nombreux colorants du même type.

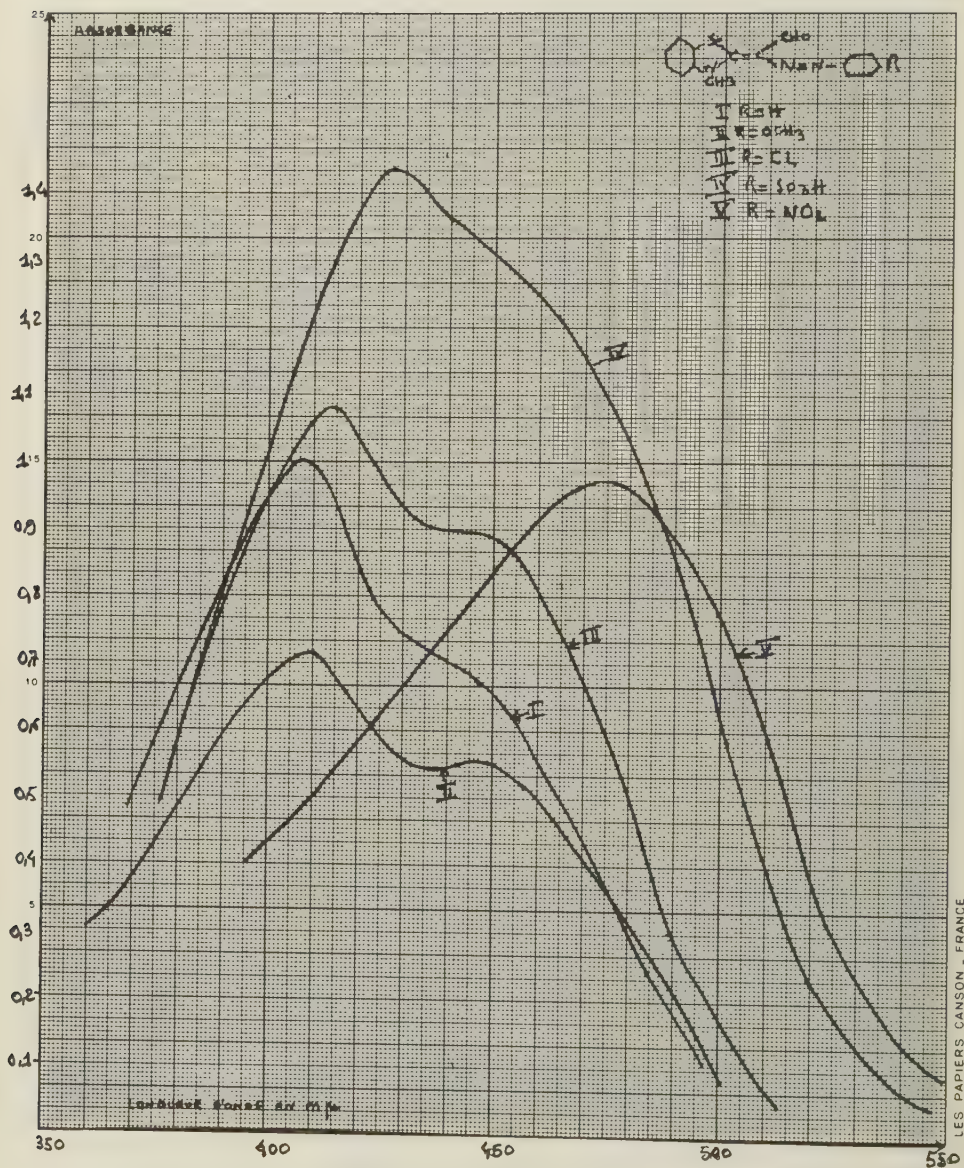
Par rapport aux précédents, ces colorants ne présentent pas la même régularité dans les points de fusion qui sont disparates. Le même phénomène est déjà observable avec les anhydrobases et il tient sans doute à une décomposition thermique assez aisée. Les points de fusion sont inférieurs en général aux composés identiques du méthylbenzothiazole mais les solubilités, par contre, sont plus grandes : ainsi beaucoup d'entre eux sont solubles dans l'acétone.

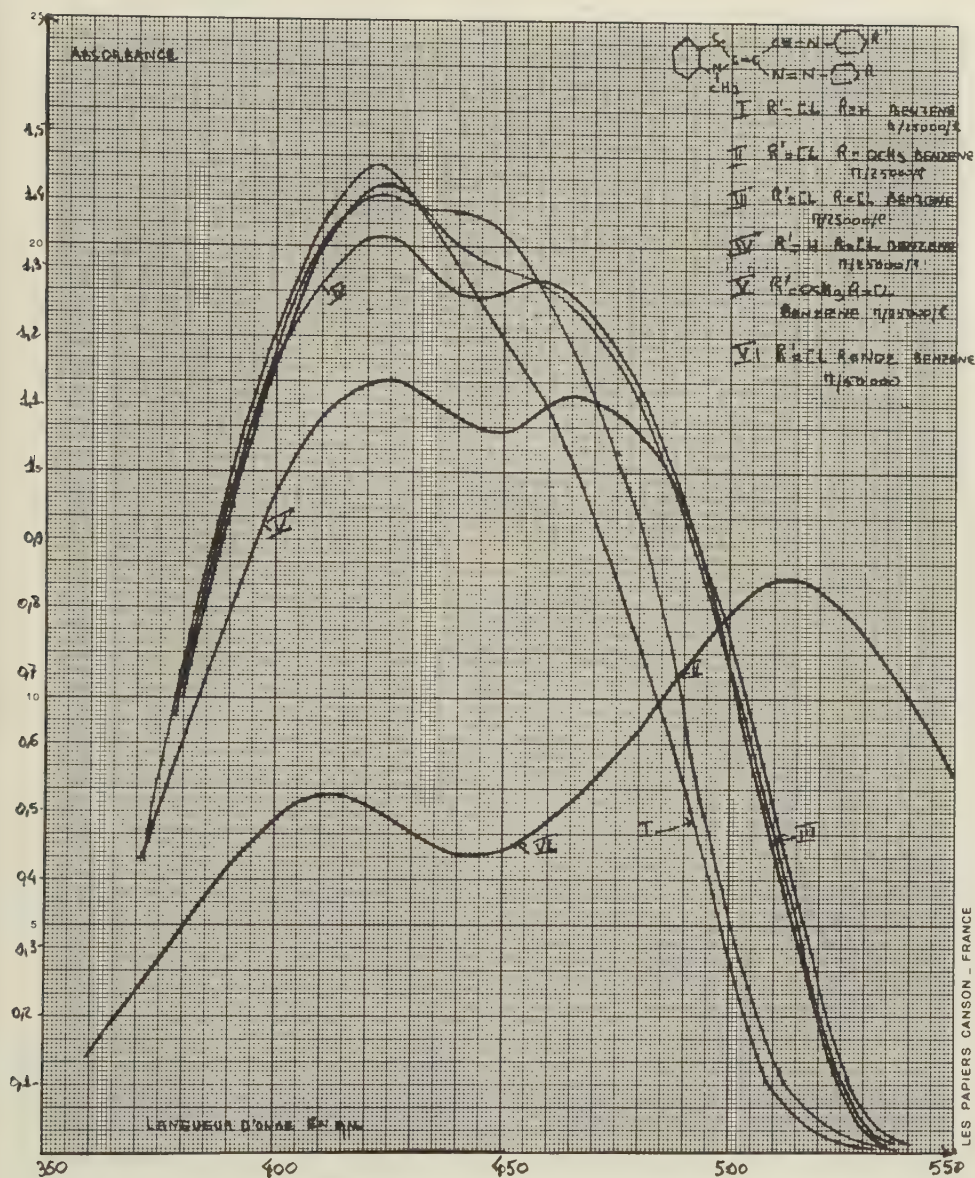
La stabilité à l'hydrolyse est également supérieure, presque tous les composés sont cristallisables dans la pyridine aqueuse et pas uniquement dans la série OCH_3 . Il est même parfois difficile de réaliser cette hydrolyse, ou tout au moins elle exige un certain temps.

Les spectres sont très voisins de ceux des précédents avec souvent un décalage à peine sensible. Une différence existe peut-être au point de vue structural car la molécule doit être moins plane en regard de la grosseur de l'atome de sélénium.

Par hydrolyse, on obtient encore un composé aldéhydique que nous pouvons écrire :







Nous avons obtenu de cette manière et à partir de composés anilino-nyliques différents par leur substituant R' :

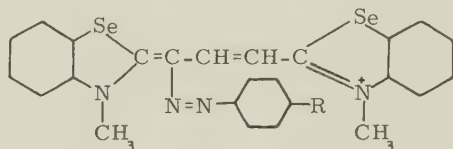
Benzène

R = H	F = 208°	λ = 407	log. (ε) = 4,10
R = OCH ₃	F = 171°	λ = 447-410	log. (ε) = 4,13-4,25
R = Cl	F = 217°	λ = 414	log. (ε) = 4,45
R = NO ₂	F = 277° dec	λ = 474	log. (ε) = 4,38
R = SO ₃ H	F = 258° dec	λ = 428	log. (ε) = 4,55

Les propriétés de ces composés sont également très semblables à celles de leurs homologues soufrés ; cependant les points de fusion qui sont plutôt des points de décomposition sont également disparates et c'est ainsi que le dérivé R = H fond bien plus haut, que celui où R = OCH₃. Les spectres sont voisins de ceux des colorants aldéhydiques du méthylbenzothiazole mais l'épaulement est beaucoup plus important. Les intensités par contre sont plus faibles par rapport à celles relevées dans le chapitre précédent et même par rapport à celles des composés intermédiaires sélénisés. Il y a peut-être des relations entre les points de fusion assez disparates et les courbes d'absorption quelquefois assez différentes (R = OCH₃) par exemple en faisant intervenir des liaisons internes (H).

Nous retrouvons aussi les mêmes propriétés de condensation pour donner des produits analogues à ceux du chapitre précédent :

- Condensation avec les anilines
- Condensation avec les sels d'onium des bases hétérocycliques pour donner des azoxyanines du type :



Nous avons préparé comme exemple :

Alcool

Y = Se	F = 279°	λ = 570-490	log. (ε) = 4,46-4,01
Y = S	F = 265°	λ = 568-467	log. (ε) = 4,48-4,02

- Condensation avec les nitrophénylhydrazones qui, en caractérisant la fonction aldéhyde, donnent naissance à de nouveaux colorants qui possèdent les propriétés déjà signalées :

- Isomérisation par ébullition dans un solvant approprié.
- Formation de complexes de Cu, Ni, Co en milieu alcoolique.
- Oxydation par le nitrite d'isoamyle en dérivés incolores à l'état de sels qui ont une structure supposée de tétrazines.
- Enfin tous les corps à hydrogènes mobiles condensables peuvent dans certaines conditions donner des réactions avec ces composés aldéhydiques et nous pouvons répéter tout le chapitre de la série du méthylbenzothiazole.

Toutes ces réactions ont été faites surtout d'une manière qualitative car des études quantitatives seraient le sujet de bien d'autres travaux, mais ces simples descriptions nous ont montré la très grande analogie, d'ailleurs déjà connue, entre les composés du méthylbenzothiazole et du méthylbenzo-sélenazole.

ESSAIS DE TEINTURE

RESULTATS :

Les essais de teinture sur les différentes séries de colorants ont été faits au laboratoire. Parmi les composés intermédiaires nous n'avons choisi que ceux qui présentent une certaine stabilité afin d'éviter une hydrolyse lors de l'ébullition prolongée que subissent les bains de teinture. Pour la même raison nous n'avons fait aucune teinture en bain acide de ces composés.

En général, les conditions que nous avons employées ainsi que les méthodes ont été rapprochées le plus possible de celles dictées par les manuels de teinture (Francolor) mais le matériel spécialisé nous faisant défaut nos essais sont surtout qualitatifs.

Les colorants que nous avons décrits sont en général insolubles dans l'eau et les seules méthodes de teinture possibles sont alors les méthodes de dispersion à l'aide d'un agent tensio-actif. Ce genre d'essai a été effectué surtout sur des fibres synthétiques qui se prêtent bien à cette méthode : Nylon, Crylor, Thermovyl, acétate de cellulose, Tergal et également sur la laine naturelle et sur la laine mordancée au bichromate.

Cependant, les colorants contiennent tous un groupe basique azoté, ce qui les rend solubles en milieu acide fort. Il nous a paru utile, dans ces conditions, d'essayer une méthode de teinture en milieu acide dans des limites de PH acceptables pour fibres afin de pouvoir comparer avec la méthode précédente. Ces essais en bain acide n'ont porté que sur la laine et le Nylon, les autres fibres ayant une trop grande sensibilité vis-à-vis de l'hydrolyse.

Les colorants à groupes acides ont été employés sous forme acide, car il est très difficile de les isoler sous la forme de sels de sodium (sels internes très solides).

Les différentes fibres sont employées sous la forme d'échevettes de 0,5 grammes en général.

Les détails sur la composition des différents bains de teinture sont consignés dans la partie expérimentale.

TEINTURE SUR LE NYLON, LE THERMOVYL, LE CRYLOR, L'ACETATE ET LA LAINE PAR DISPERSION :

Le colorant, à la dose de 5 % par rapport au poids de la fibre, est dispersé dans l'eau avec un agent tensio-actif non ionogène, en l'occurrence le Sunaptol 0 à 10 %. La teinture se fait alors à 100°. Les difficultés rencontrées sont dues à des floculations de la dispersion par certaines fibres

(Crylor, laine) qui exigent peut-être des quantités supérieures de Sunaptol 0 ou l'addition d'un sel faisant office de tampon.

TEINTURE SUR LE TERGAL :

La teinture sur Tergal est difficile car cette fibre très cristalline n'absorbe que très peu d'eau. L'opération exige la présence d'un agent de gonflement appelé "véhicule" ou "véhiculeur" qui permet l'insertion des molécules de colorants entre les macromolécules. Le colorant à dose de 5 % est donc dispersé au moyen de cet agent qui est ici l'orthophénylphénol en présence de Sunaptol 0 et de phosphate biammonique. Après ébullition, le phénol doit être éliminé par un bain sodique.

Nous avons eu quelques difficultés pour obtenir une dispersion car le mélange du phénol et de Sunaptol donne une huile en présence du colorant; mais l'utilisation d'un système émulsionneur mécanique comme un Ultra-Turrax ou un Vibromixer a donné de bons résultats.

TEINTURE SUR LA LAINE ET LE NYLON EN MILIEU ACIDE :

L'acide utilisé est l'acide sulfurique à raison de 3 % par rapport à la fibre. La marche de l'opération est classique. On peut également prendre l'acide formique.

MORDANÇAGE DE LA LAINE :

Cette opération a été effectuée à l'aide du bichromate de potassium en présence de sel de Seignette, d'acide oxalique et d'alun. Il est possible également d'effectuer la métallisation après teinture par ébullition dans un bain de l'acétate métallique.

RESULTATS DES ESSAIS DE TEINTURE :

Les nuances obtenues sont belles et vives ; les couleurs varient du jaune au rouge pour les dérivés à groupes nitrés.

I - Comparaison des résultats des différents bains :

La teinture en bain acide a mis en évidence une meilleure prise par la fibre surtout la laine mordancée et le Nylon. Cette particularité se traduit par une nuance plus profonde vers l'orangé pour un colorant jaune par exemple.

II - Comparaison des différentes fibres :

NYLON : Il se teint dans tous les cas, même avec des colorants possédant 1 ou plusieurs groupes volumineux électronégatifs comme le chlore ou un NO_2 .

ACETATE DE CELLULOSE : Il se teint bien en général avec des nuances très vives mais le résultat est presque nul lorsque plusieurs groupes Cl ou NO_2 sont en présence ou avec un seul SO_3H .

THEMOVYL : Mêmes conclusions que précédemment. La prise est nettement meilleure avec les colorants aldéhydiques.

CRYLOR : Les résultats sont pratiquement nuls avec les colorants aldéhydiques alors que la fibre se teint beaucoup mieux avec les colorants intermédiaires et parfois avec de très belles nuances. Les phénylhydrazones donnent aussi des résultats non nuls mais avec un degré moindre. On peut penser que cette propriété est due à la planéité plus importante de la molécule de colorant intermédiaire par suite de la résonance entre les deux chaînes. En effet le

Crylor est une fibre très cristalline aux molécules très orientées et qui ne laissent pas de place pour l'insertion de molécules gauches. On retrouve là une des propriétés du coton de ne laisser entre les motifs cellulosiques que des structures relativement planes.

Les dérivés sulfoniques n'ont aucune prise sur la fibre.

TERGAL : Il se teint dans tous les cas sauf s'il existe un SO_3H comme substituant et en même temps une configuration non plane.

LAINE : La teinture est très pâle dès qu'il se présente un Cl ou un NO_2 mais elle prend par contre très bien avec les groupes acides. La laine mordancée ne subit aucune action de la part des colorants aldéhydiques dans la méthode de dispersion mais au contraire elle se teint très bien par la méthode du bain acide. La raison se trouve certainement dans une incompatibilité de PH , la laine étant une fibre basique.

La dispersion donne cependant de bons résultats avec les colorants intermédiaires.

COMPARAISON DES DIFFERENTS COLORANTS :

COLORANTS ALDEHYDIQUES : Les résultats sont bons en général sauf pour le Crylor et pour la laine mordancée (méthode de dispersion). Les teintes sont jaunes, ou rouge pour le composé nitré.

COLORANTS INTERMEDIAIRES : C'est dans ce cas que l'on obtient les meilleurs résultats avec des nuances plus profondes et plus vives. La teinte dominante est le jaune-orangé.

PHENYHYDRAZONES : Si les substituants ne sont pas trop volumineux, les résultats sont bons notamment pour le Crylor (par rapport aux groupes des colorants aldéhydiques). Les nuances varient entre le rose et le rouge.

ESSAIS DE SOLIDITE A LA LUMIERE :

Ces essais ont été faits également au laboratoire par simple exposition d'un mois environ à la pleine lumière et au soleil quand cela était possible. En cachant une moitié d'une échevette teinte et en exposant l'autre partie, il est possible de déterminer qualitativement si la teinture passe très vite à la lumière ou si elle possède une certaine solidité qu'il faudrait évaluer plus précisément.

Les expositions ont été faites sur plusieurs fibres différentes pour un même colorant.

Résultats :

Entre les différentes familles de colorants, la différence de résistance à la lumière ne se voit pratiquement pas, les colorants intermédiaires possédant peut-être une tenue quelque peu supérieure malgré leur instabilité chimique.

L'action du substituant qui caractérise le colorant est certainement plus nette. C'est ainsi que le substituant SO_3H amène une solidité importante. En effet, un essai sur le colorant aldéhydique portant un groupe sulfonique pendant un mois et presque continuellement au soleil n'a apporté aucun changement à la nuance et ceci sur des fibres différentes telles que le Nylon, le Crylor, la laine. Le substituant NO_2 par contre s'est révélé comme celui qui apportait le moins de stabilité.

D'une façon générale ces essais, bien que manquant de précision, ont révélé une très bonne tenue des colorants à la lumière sur la plupart des fibres et la différence de nuance observée après et avant exposition est vraiment très faible et quelquefois à peine perceptible. C'est évidemment la nature du textile qui détermine surtout les différences de solidité et il s'est révélé quelques fibres : la laine mordancée, le Tergal et surtout le Thermovyl où l'on peut dire que la teinture est restée intacte, notamment pour le dernier qui ne permet de déceler aucun changement.

Une fibre par contre s'est révélée comme étant un très mauvais support pour ces colorants : l'acétate de cellulose (diacétate) car dans tous les essais la partie exposée a pratiquement perdu sa nuance pour revenir à la couleur blanche de départ.

En conclusion nous pouvons dire que les colorants nouveaux que nous venons de décrire, non seulement se fixent convenablement en de belles nuances sur des fibres les plus diverses, mais aussi que, contrairement à ce que l'on aurait pu attendre, cette fixation était durable, notamment en ce qui concerne le Thermovyl, pour les fibres, et les colorants sulfoniques pour nos produits.

ESSAIS DE TEINTURE AVEC LES AZOCYANINES :

Les cyanines classiques bien que se fixant sur les textiles sont de médiocres colorants car leur résistance à la lumière est faible. La thiocarbo-cyanine est dans ce cas et comme les azocyanines que nous avons préparées en dérivent directement, il était naturel de voir quelle différence le groupe azoïque placé en 1 ou en 3 de la chaîne triméthinique modifiait les propriétés tinctoriales et surtout la résistance à la lumière.

Nous avons donc effectué des essais jumelés avec la thiocarbocyanine et une azocyanine en les fixant sur différentes fibres dans les mêmes conditions et en les exposant aux radiations lumineuses dans les mêmes conditions et le même temps.

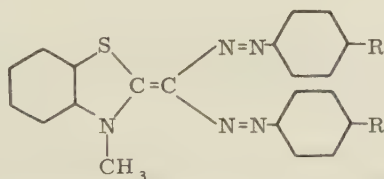
Au point de vue teinture, les affinités vis-à-vis des fibres sont les mêmes ou un peu plus importantes pour les azocyanines, sauf pour le Nylon et le Thermovyl où curieusement ces dernières se fixent en donnant une couleur jaune-rouge qui vient peut-être d'une modification du PH (les teintures en milieu acide à l'aide des cyanines donnent des teintes jaunes). D'un autre côté les nuances sont plus intenses pour les azoxyanines et surtout plus rouges.

Au point de vue résistance à la lumière, nous avons pu constater nettement que la présence du groupe azoïque n'améliore pas la sensibilité, à moins d'une légère amélioration pour la laine et surtout pour la cyanine dérivée de l'ion parasulfobenzènediazonium. Mais en général les teintes passent très vite, en peu de jours en donnant des nuances vineuses désagréables à l'oeil.

On peut donc en conclure que la stabilité de la chaîne polyméthinique, qui se détruit lors de l'exposition à la lumière, n'est pas renforcée par la présence de la chaîne azoïque, et que par conséquent la résonance entre ces deux chaînes est assez faible.

CONCLUSION GÉNÉRALE

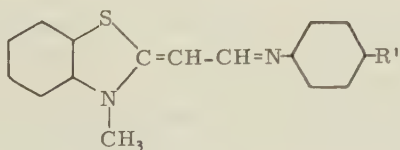
Les sels d'onium de méthyl-2 benzothiazole réagissent avec les sels de diazonium, en particulier en milieu pyridique, pour donner d'une façon générale des diazoïques :



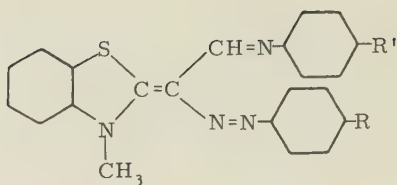
Les monoazoïques obtenus par des moyens détournés copulent une seconde fois en donnant les mêmes disazoïques. Il est ainsi démontré que les atomes d'hydrogène du groupe méthylène des anhydrobases correspondantes sont indistinguables et présentent une réactivité identique lorsque l'un d'eux est déjà substitué, par un groupe azoïque dans ce cas.

Nous avons vérifié par le présent travail que la faculté de copulation ne disparaît pas lorsqu'on introduit d'autres substituants comme une chaîne anilino-vinyle ou un groupe aldéhyde. Ces hétérocycles substitués par de tels groupes sont d'ailleurs utilisés industriellement pour la synthèse de certaines cyanines.

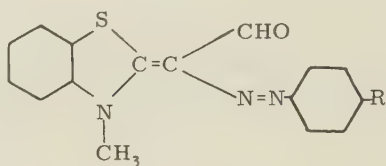
Dans une première partie nous avons constaté, par comparaison de la base méthylène et du sel d'onium, que la forme réactive est la même dans les deux cas et se présente sous la forme d'une chaîne éthyldène et non vinylique :



La copulation se fait facilement, avec une rapidité qui dépend de la réactivité du diazoïque, dans un milieu eau-pyridine, la réactivité passant par un maximum pour l'ion paranitrobenzènediazonium. Il se forme un colorant intermédiaire :



Mais si le groupe imino est très stable dans les dérivés anilino-vinyl-iques la présence de la chaîne azoïque le rend très fragile à l'hydrolyse si bien que des solvants aqueux et l'élévation de la température suffisent à effectuer la transformation en colorants aldéhydiques :



Ces derniers sont plus importants que les précédents du point de vue chimique car la présence du groupe aldéhyde permet la synthèse de nombreux autres dérivés par condensation avec des groupes présentant des hydrogènes réactifs.

Ceci nous a permis d'effectuer la synthèse d'azocyanines-1 par des voies différentes de celles de Treibs et de Zimmer-Galler qui utilisent une copulation directe. Nous avons ainsi apporté une vérification de leurs travaux avec, en plus, la possibilité d'obtenir des azocyanines dissymétriques alors que par leur méthode, des problèmes très ardues de séparation de colorants se poseraient.

Nous avons obtenu également des phénylhydrazones substituées qui, avec des différences essentielles, présentent cependant des propriétés qui les apparentent aux formazanes :

- Isomérisation en forme colorée et peu colorée, phénomène dû sans doute à la chélation prononcée d'un atome d'hydrogène ou à une isomérisation cis-trans.

- Formation de complexes métalliques.

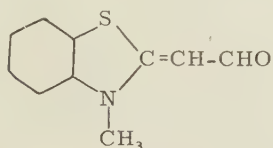
- Oxydation en milieu acétique-chlorhydrique par les oxydants doux comme le nitrite d'isoamyle pour donner réversiblement des sels incolores que nous supposons être des sels de tétrazinium.

Ces propriétés qui sont la conséquence d'une tautomérisation prononcée entre une chaîne hydrazone et une chaîne azoïque, sont plus nettes lorsque les substituants possèdent un effet mésomère prononcé (NO_2), malheureusement leur insolubilité restreint leur réactivité.

Enfin la faculté générale de condensation des aldéhydes permet d'obtenir de nouveaux colorants par action sur des amines : anilines, aminothiazole, benzidine, sur des groupes méthylène réactifs : acétylacétate d'éthyle, malonate d'éthyle, phénylméthylpyrazolone etc., et la synthèse se multiplie si on considère que les groupes fixés possèdent également des groupes réactifs. Nous nous sommes limités surtout à des essais qualitatifs car le domaine

de recherche qui s'ouvre est très grand et peut faire l'objet de travaux ultérieurs.

Ces dérivés peuvent être obtenus d'une manière toute autre par copulation de l'aldéhyde suivant dont nous avons mis au point une préparation :



et la série précédente toute entière peut à nouveau être réalisée par des réactions de condensation. Ceci constitue une seconde étude sur les bases hétérocycliques substituées et on observe là aussi le maintien d'une très grande réactivité.

Toute notre étude confirme donc l'idée selon que la présence d'un substituant sur le carbone 2 du méthylbenzothiazole ne diminue en rien la réactivité de l'hydrogène restant, bien que la chaîne phényliminométhyl fixée sur ce carbone dans le cas d'un dérivé anilinovinylique ait plutôt une tendance stabilisatrice. Par contre l'influence du groupe azoïque ainsi fixé est très nette sur la première chaîne.

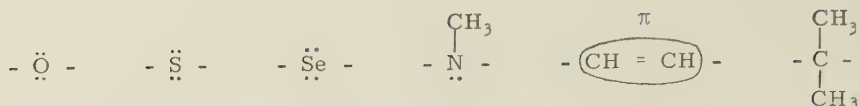
Cependant les essais sur les autres bases hétérocycliques n'ont donné de résultats que vis-à-vis du méthylbenzosélénazole qui est un composé très voisin du même hétérocycle soufré. Ces résultats négatifs, tout au moins dans les conditions que nous avons choisies, n'excluent pas la possibilité d'obtenir des colorants semblables avec ces autres bases dans des conditions particulières ou avec des diazoïques plus réactifs, mais cette simple comparaison montre que, de toute façon, la réactivité de l'hydrogène restant est extrêmement diminuée.

On peut essayer d'expliquer ces derniers résultats :

1/ Par le fait que les deux seules bases qui nous ont donné des résultats sont celles, au diméthylbenzimidazole près, qui donnent le plus facilement et presque entièrement des disazoïques par copulation à l'état de sel d'onium. Le diméthylbenzimidazole doit être mis à part car sa très grande symétrie de structure le rend peu réactif et nous avons remarqué qualitativement qu'un composé comme le nitro-5 diméthylbenzimidazole donnait des dérivés anilinovinyliques copulables mais nous avons voulu respecter la forme primitive des bases dans tous les cas et ne pas étudier tous les composés possibles et imaginables dérivés des anhydrobases simples par substitution sur le noyau aromatique : l'étendue en est certainement très vaste.

Les bases autres que le méthylbenzimidazole et le méthylbenzosélénazole et même le méthylthiazole ne donnant habituellement que des monoazoïques, ou tout au moins des mélanges, montrent que la réactivité d'un hydrogène diminue très vite dès que son voisin est remplacé par un substituant : nous supposons alors que la copulation qui conduit à des disazoïques se fait en deux temps très rapprochés. Tout se passe alors comme pour les polyacides : alors que les deux fonctions de l'acide sulfurique sont toujours approximativement de la même force même quand une est déjà occupée, le caractère acide des différentes fonctions de PO_4H_3 diminue au fur et à mesure que chacune est substituée par un métal.

2/ Si on considère chaque hétéroatome ou hétérogroupe et que l'on examine leur entourage électronique on obtient :



Le nombre d'électrons libres et non engagés, généralement sous forme de doublets, diminue de la gauche vers la droite. Ceci correspond à peu près à la réactivité observée et ce serait donc l'effet inductif qui peut-être mesuré par la tendance et la possibilité de fournir des électrons libres, qui commanderait la faculté de copulation. Mais l'exception est alors l'hétéroatome O c'est-à-dire le méthylbenzoxazole. Cependant dans ce cas nos résultats négatifs ont été l'obtention d'une huile colorée et il se pourrait bien que la réaction se produise mais avec ouverture du cycle oxazolique très fragile comme cela arrive lors des essais de copulation du sel d'onium simple.

Les questions sont posées là également et il y a matière à de nombreuses recherches dans le domaine de la chimie théorique.

Du point de vue des résultats pratiques, nous avons mis au point la préparation de dérivés anilino-vinylés avec des rendements supérieurs à ceux de la littérature. Ceci nous a donné toute une série d'anhydroses dans la gamme entière des bases hétérocycliques soit en tout 19 phényliminoéthylidène-2 méthyl-1 (benzothiazoline, benzoxazoline, etc.) dont 17 nouvelles.

Les réactions de copulation ont fourni 15 colorants intermédiaires nouveaux dans la série thiazolique + 7 autres dans la série du sélénium.

L'hydrolyse de ces colorants a donné 7 colorants aldéhydiques dont 5 nouveaux dans la série thiazolique et 5 autres dans la série sélénée.

Les différentes réactions de condensation ont permis d'obtenir :

- 8 azocyanines nouvelles
- 5 phénylhydrazones diverses
- 7 dinitro-2,4 phénylhydrazones
- des complexes métalliques
- des sels de tétrazinium

et par des essais qualitatifs beaucoup d'autres colorants.

Nous avons préparé en tout plus de 100 composés dont plus de 55 colorants, parmi lesquels plus de 70 corps nouveaux et plus de 50 colorants nouveaux.

Les essais de teinture satisfaisants donnent des couleurs assez vives qui, pour la majorité des fibres, supportent bien la lumière.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

PREPARATION DES BASES HETEROCYCLIQUES

METHYL-2 BENZOTHAIOLE :

I - Orthoaminothiophénate de sodium :

Dans un ballon de 12 litres à 3 tubulures muni d'un réfrigérant et d'une agitation mécanique, on verse une solution de disulfure de sodium obtenue en dissolvant 2400 g, de Na_2S (9 H_2O) dans 4,5 litres d'eau bouillante et en ajoutant jusqu'à dissolution 160 g, de soufre en poudre. Le mélange est porté à ébullition, puis le chauffage étant arrêté, on introduit goutte à goutte 788 g, (5 moles) d'orthochloronitrobenzène fondu au bain-marie. La réaction assez violente entretient l'ébullition. Il faut prendre un gros réfrigérant car il y a risque d'engorgement. Lorsque tout le réactif est ajouté, il est nécessaire de maintenir l'ébullition quelques heures encore.

II - oo'-Diaminodiphényldisulfure :

La solution précédente mise au repos décante en deux couches. La couche supérieure très importante est siphonnée dans un grand bécber et refroidie à moins de 5 degrés : il est préférable pour cette opération de diviser la solution en deux ou trois parties. On agite et on traite par H_2O_2 110 vol. diluée quatre fois. Toute élévation de température doit être évitée car le rendement baisse alors considérablement. Le disulfure qui se forme précipite et quelquefois, il est nécessaire d'amorcer la cristallisation par addition de quelques cristaux. La fin de la réaction peut être décelée par essai de l'eau oxygénée sur un échantillon de solution filtrée. Le disulfure est essoré, lavé plusieurs fois et séché sous vide ou à 60°.

III - Méthyl-2 benzothiazole :

Dans un ballon de 3 litres à 3 tubulures avec reflux et agitation on dissout 300 g, de disulfure dans 200 cm^3 d'acide acétique et 300 cm^3 d'anhydride acétique. Le mélange est amené à ébullition douce et additionné par petites portions de 150 g, de zinc en poudre. La réaction est très violente et le zinc doit être ajouté très lentement. La masse obtenue est maintenue à ébullition pendant 3 heures. On alcalinise alors avec de la soude à 35 % (500 cm^3) et le méthylbenzothiazole est entraîné à la vapeur d'eau surchauffée : c'est une opération assez longue et qui nécessite beaucoup d'eau. La base décante, on sépare et on extrait les eaux résiduelles au chloroforme. Le tout est alors distillé sous vide (95° à la pompe à palettes).

Le rendement par rapport au chloronitrobenzène est de l'ordre de 65%.

DIMETHYL-2, 3 BENZIMIDAZOLE :

I - Méthyl-2 benzimidazole :

On fait bouillir à reflux pendant 45 minutes un mélange de 1/5 de mole d'orthophénylènediamine (21,6 g), de 0,3 mole d'acide acétique et 200 cm de ClH 4N. La solution après réaction doit être limpide et verte. On refroidit et alcalinise par NH_4OH ce qui fait précipiter le produit en aiguilles blanc rose. On filtre et sèche R = 80 % F = 175°.

II - Diméthyl-2, 3 benzimidazole :

Le produit précédent est dissout (1/10 mole) dans le méthanol (30 cm³) additionné de soude à 35 % (12 cm³). On refroidit énergiquement dans un mélange glace-sel en agitant et on ajoute 1/10 mole de sulfate de méthyle neutre, goutte à goutte en évitant toute élévation de température. Après élimination par évaporation d'une partie du méthanol, il précipite par addition d'eau des aiguilles blanches qui sont le produit cherché sous forme de trihydrate : la précipitation est assez longue à venir et quelquefois, on obtient une huile. Le composé hydraté, qui fond à 60°, est purifié par distillation sous vide et perd ainsi son eau : F = 112°.

TRIMETHYL-2, 3, 3 INDOLENINE :

1/ On mélange une partie de phénylhydrazine avec une partie de méthylisopropylcétone. La réaction produit une certaine quantité d'eau que l'on décante et l'huile restante est séchée sur K_2CO_3 . Elle est ensuite distillée sous vide (120° 20 mm).

2/ Base : 20 g, de phénylhydrazone sont ajoutés à 45 g, d'alcool absolu et à 70 g, de ZnCl_2 granulé anhydre, ce qui produit une réaction exothermique. L'alcool est alors maintenu en ébullition pendant 8 heures. Après refroidissement on ajoute alors 150 cm³ de HCl à 2 %. Cette opération transforme le produit en chlorozincate qui précipite sous la forme d'une poudre blanche cristalline que l'on peut purifier éventuellement dans l'alcool absolu. F = 225°.

Cette poudre traitée par KOH en milieu aqueux donne une huile que l'on extrait par le chloroforme. Par distillation à 90° sous 2 mm, le produit est incolore mais rosit légèrement à la lumière.

ETHYL-2 BENZOTHIAZOLE

1/ Toute la première partie est commune au méthyl-2 benzothiazole : elle consiste à préparer l'oo' diaminodiphényldisulfure par la méthode que nous avons déjà indiquée.

2/ Base : elle est préparée d'une manière semblable à celle du méthylbenzothiazole. A 300 g, de disulfure on ajoute 300 cm³ d'acide propionique et 200 cm³ d'anhydride acétique. Le mélange est amené à ébullition douce et additionné de 150 g, de zinc en poudre par petites portions. L'ébullition est maintenue 3 heures ce qui donne une masse épaisse. On alcalinise par de la soude concentrée et on entraîne à la vapeur d'eau. Le produit qui décante est ajouté au produit d'extraction des eaux résiduelles par le chloroforme et distillé sous vide. Eb = 129° sous 7 mm. R = 60 %.

PREPARATION DES SELS QUATERNAIRES DES BASES HETEROCYCLIQUES

La préparation est unique pour toutes les bases que nous avons utilisées. On mélange 100 g, de base (de 2/3 mole) à 250 ml de trichloréthylène. Le mélange est chauffé au bain-marie et additionné petit à petit, en agitant de temps en temps, de 100 g, de sulfate de méthyle neutre fraîchement distillé. Le sel quaternaire se forme avec dégagement de chaleur et porte le liquide à ébullition. La réaction est alors terminée hors du bain-marie. Le sel se prend en masse en cristallisant et après refroidissement, on essore et lave avec un peu de trichloréthylène puis avec de l'éther. Le produit brut obtenu est bien sec et très pur ; il ne nécessite pas de recristallisation. R = 95 %.

La seule exception est le diméthylbenzimidazole qui exige 500 ml de trichloréthylène et l'addition du sulfate de méthyle avec beaucoup de précautions et en très petites quantités car la réaction est extrêmement vive.

Nous avons obtenu de cette manière :

Méthylsulfate de diméthyl-1,2 benzothiazolium : F = 143° C

Méthylsulfate de triméthyl-1,2,3 benzimidazolium : F = 198°

Méthylsulfate de tétraméthyl-1,2,3,3 indolénium : F = 152°

Il se forme d'abord une huile qui surnage et qui finit par cristalliser. Le produit est plus pur qu'en utilisant le benzène comme solvant.

Méthylsulfate d'éthyl-2 méthyl-1 benzothiazolium : F = 196°

Ici encore formation d'une huile que l'on cristallise par addition d'un peu d'éther.

Méthylsulfate de diméthyl-1,2 quinoléinium : F = 220°

Méthylsulfate de diméthyl-1,2 benzoxazolium : F = 200°

Méthylsulfate de diméthyl-1,2 benzosélinazolium : F = 230° dec.

PREPARATION DES DIPHENYLFORMAMIDINES SUBSTITUEES EN PARA

METHODE GENERALE :

Deux moles d'aniline substituée sont placées avec une mole d'orthoformiate d'éthyle dans un ballon à distiller muni d'une petite colonne Vigreux. On chauffe le tout progressivement jusqu'à 100°, puis 150°, de manière à ce que tout l'alcool formé distille lentement aux environs de 80°. De cette manière il n'y a pratiquement pas d'orthoformiate entraîné. Dans le ballon reste la diphénylformamidine assez pure.

pp' Diphénylformamidine : Lorsque l'alcool est complètement éliminé, on verse la masse fondue qui se trouve dans le ballon dans un mortier. Il y a prise en masse et après broyage, il suffit de laver plusieurs fois avec de l'éther de pétrole. On peut recristalliser dans le benzène, l'alcool ou la pyridine. R = 95 % après cristallisation.

C ₁₃ H ₁₂ N ₂ = 196 g,	Analyse	TH.	C % = 79, 59	H % = 6, 12	N % = 14, 29
F = 138°C		Anal.	C % = 79, 15	H % = 5, 94	N % = 14, 40

pp' Diméthoxydiphénylformamidine : Même méthode.

$C_{15}H_{16}N_2O_2 = 256$ g,	TH.	C % = 70,31	H % = 6,25	N % = 10,93
F = 121° C	Analyse	Anal. C % = 70,35	H % = 6,39	N % = 10,85

pp' Dichlorodiphénylformamidine : La prise en masse a lieu à l'intérieur du ballon. On extrait alors au benzène. R = 95 %.

$C_{13}H_{10}N_2Cl_2 = 265$ g,	TH.	C % = 58,87	H % = 3,40	N % = 10,57	Cl % = 26,79
F = 182°	Analyse	Anal. C % = 58,63	H % = 3,38	N % = 10,65	Cl % = 26,54

pp' Dinitrodiphénylformamidine : Il y a également prise en masse dans le ballon. On lave le produit à l'alcool chaud et on extrait par la pyridine. R = 90 %. Le lavage à l'alcool donne un peu de nitraniline qui n'a pas réagi.

$C_{13}H_{10}N_4O_4 = 286$ g,	TH.	C % = 54,55	H % = 3,50	N % = 19,58
F = 243° C	Analyse	Anal. C % = 54,61	H % = 3,88	N % = 19,86

λ max (pyridine) = 387 m μ

log. (ϵ) = 4,65

pp' Diméthylldiamino N' diphénylformamidine : La préparation exige de la diméthylparaphénylènediamine fraîchement distillée sous vide car le produit obtenu est alors absolument noir. On recristallise dans la pyridine et conserve sous vide à l'abri de la lumière.

$C_{17}H_{22}N_4 = 282$ g,	TH.	C % = 72,34	H % = 7,8	N % = 19,86
F = 159° C	Analyse	Anal. C % = 72,60	H % = 8,01	N % = 20,14

PREPARATION DE LA N-METHYLDIPHENYLFORMAMIDINE

Dans la littérature elle est préparée par action de la monométhylaniline sur le formanilide en présence d'un excès de PCl_3 ou par action de la diphénylformamidine sur l'iodure de méthyle. La préparation suivante, que nous avons mise au point donne de bons résultats.

Préparation :

On mélange 1 mole d'aniline avec un excès de monométhylaniline (3 moles) et 1 mole d'orthoformiate d'éthyle. Un premier chauffage progressif de 100 à 150° élimine tout l'alcool. L'opération est faite comme précédemment dans un ballon à distiller. Par refroidissement, on peut ensuite isoler un peu de diphénylformamidine formée. Une seconde distillation, cette fois sous vide de la trompe d'eau, permet de distiller d'abord de la monométhylaniline puis la composé cheché qui passe à 202° C sous 16 mm. On purifie par une seconde distillation sous vide. R = 70 %. Le produit a une légère odeur de carbylamine.

Cette méthode a l'avantage de pouvoir être appliquée à la préparation de la N-méthyldiphénylformamidine substituée en para.

PREPARATION DU METHYLSULFATE D'ACETANILIDOVINYLBENZOTHAZOLE

On dissout 1/10 de mole de sel d'onium de méthylbenzothiazole dans 30 ml d'anhydride acétique pur et au bain-marie. Dans un autre récipient, on dissout également 1/10 de mole de diphénylformamidine dans 10 ml d'anhydride acétique. Le tout est mélangé rapidement et avec agitation en produisant une coloration rouge. La réaction est ensuite terminée par un chauffage de 2 heures au bain-marie à 80°. Le mélange est alors laissé refroidir pendant une nuit ce qui provoque la précipitation du composé anilinovinylique. On reporte, à ce moment-là le tout à ébullition dans un bain d'huile à 140° pendant 3/4 heure à 1 heure. Un second repos prolongé dans la glace et l'addition de quelques ml d'acétone font cristalliser le composé acétylé lent à déposer. Pour purifier ce composé, très peu soluble, il suffit de laver dans l'alcool bouillant. R = 70 %.

PREPARATION DES DERIVES ANILINOVINYLIQUES PAR LA PREMIERE METHODE

On mélange dans les proportions suivantes :

1/10 de mole de sel d'onium de la base hétérocyclique
1/10 de mole d'aniline substituée
2/10 de mole d'orthoformiate

Le mélange est d'abord chauffé au bain-marie pendant trente minutes ; il y a fusion et départ de l'alcool. On porte alors 30 minutes au bain d'huile à 130°. La masse compacte obtenue est recristallisée dans l'alcool.

La base méthylène s'obtient par suspension du sel dans l'eau et action de l'ammoniaque, de manière à avoir une réaction basique au papier PH. On laisse en contact quelques heures. Le produit est alors essoré et lavé avec de l'eau. La recristallisation s'effectue dans un solvant qui varie suivant les cas :

β -Phényliminoéthylidène-2, triméthyl-1,3,3 indolénine : Cristallisé dans de l'éther de pétrole, ce composé a déjà été décrit par Hamer.

$F = 88^\circ$

λ max. (alcool) = 378 m μ

Log. (ϵ) (alcool) = 4,50

β -Méthoxy-4') phényliminoéthylidène-2, triméthyl-1,3,3 indolénine : Cristallisation dans le benzène ou mieux l'alcool.

C ₂₀ H ₂₁ N ₂ O = 306 g,	Analyse	TH.	C% = 78,43	H% = 7,19	N% = 9,15
F = 133°		ANAL.	C% = 78,76	H% = 7,04	N% = 9,13

λ max. (alcool) = 385 m μ

Log. (ϵ) (alcool) = 4,50

β -(Chloro-4') phényliminoéthylidène-2, triméthyl-1, 3, 3 indolénine : Cristallisation dans le benzène.

$C_{19}H_{19}N_2Cl = 310, 50$ g, TH. $C\% = 73,43$ $H\% = 6,12$ $N\% = 9,02$ $Cl\% = 11,43$
 $F = 119^\circ$ Analyse ANAL. $C\% = 73,83$ $H\% = 5,82$ $N\% = 9,02$ $Cl\% = 11,28$
 $\lambda_{max.}$ (alcool) = $383\text{ m}\mu$
 $\text{Log. } (\epsilon)$ (alcool) = $4,57$

β -Phényliminoéthylidène-2, diméthyl-1, 3 benzimidazoline: Le sel d'onium sous forme de méthylsulfate est si facile à cristalliser dans l'alcool que nous avons préféré garder ce composé sous cette forme.

$C_{18}H_{21}N_3O_4S = 375$ g, TH. $C\% = 57,60$ $H\% = 5,6$ $N\% = 11,20$
 $F = 210^\circ$ Analyse ANAL. $C\% = 57,38$ $H\% = 5,38$ $N\% = 11,13$
 $\lambda_{max.}$ (alcool) = $368\text{ m}\mu$
 $\text{Log. } (\epsilon)$ (alcool) = $4,44$

β -(Chloro-4') phényliminoéthylidène-2, diméthyl-1, 2 benzimidazoline : Cristallisation dans le benzène ou mieux dans la pyridine.

$C_{17}H_{16}N_3Cl = 297, 50$ g, TH. $C\% = 68,70$ $H\% = 5,38$ $N\% = 14,12$
 $F = 194^\circ$ Analyse ANAL. $C\% = 68,89$ $H\% = 5,35$ $N\% = 14,13$
 $\lambda_{max.}$ (alcool) = $369\text{ m}\mu$
 $\text{Log. } (\epsilon)$ (alcool) = $4,47$

β -(Chloro-4') phényliminoisopropylidène-2, méthyl-1 benzothiazoline : La réaction se fait uniquement au bain-marie. Cristallisation dans la pyridine.

$C_{17}H_{15}N_2ClS = 314, 50$ g, TH. $C\% = 64,87$ $H\% = 4,77$ $N\% = 8,90$
 $F = 111^\circ$ Analyse ANAL. $C\% = 64,27$ $H\% = 4,50$ $N\% = 8,85$
 $\lambda_{max.}$ (alcool) = $412\text{ m}\mu$
 $\text{Log. } (\epsilon)$ (alcool) $\epsilon = 92\ 000$

PREPARATION DES COMPOSES ANILINOVINYLIQUES PAR LA SECONDE METHODE

On dissout 1/10 de mole de diphenylformamidine substituée dans le minimum d'anhydride acétique nécessaire pour dissoudre ce composé (en général 10 à 15 ml) ; dans un autre récipient, on dissout également 1/10 de mole de sel d'onium dans également le minimum d'anhydride acétique (en réalité il s'agit plutôt d'un empâtage). Ces opérations se font au bain-marie à 80° . Nous indiquons pour chaque composé, la quantité totale d'anhydride utilisée (diphenylformamidine + sel d'onium).

Le contenu des deux récipients est alors mélangé en une seule fois, le premier dans le second. Il est nécessaire de respecter cette allure de "cuisine", pour éviter la formation de cyanines. Le chauffage au bain-marie est maintenu ensuite, pendant 2 à 3 heures. Il se produit d'abord une dissolution partielle, puis complète des réactifs avec coloration rouge foncé.

Au bout de 3/4 heure, il se produit une précipitation volumineuse de composé anilino-vinylque qui se redissout, ensuite partiellement. Lorsque le temps de réaction que nous avons indiqué est écoulé, on refroidit le mélange ce qui provoque la précipitation du composé, souvent à l'état cristallisé. Après essorage, le précipité est lavé à l'acétone sur le filtre même et séché à l'étuve. Il est possible de récupérer encore un peu d'anilino-vinylque, mais moins pur, par précipitation du filtrat à l'acétone. Le produit obtenu est jaune ou orangé suivant les cas.

La base méthylène s'obtient comme précédemment. Le méthylsulfate peut s'utiliser à l'état brut, tel qu'il est obtenu, car il possède une pureté suffisante.

β - Phényliminoéthylidène-2, méthyl-1 benzothiazoline: 35 ml d'anhydride acétique. Cristallisation dans la pyridine. Paillettes jaune-clair.

$C_{16}H_{12}N_2S = 266$ g,	TH.	C%=72,18	H% = 5,23	N % = 10,53
	Analyse			
F = 98° C	ANAL.	C%=71,69	H% = 5,30	N % = 10,02

λ max. (pyridine) = 396 m μ

log. (ϵ) (pyridine) = 4,52

λ max. (alcool) = 405 m μ

log. (ϵ) (alcool) = 4,52

β - (Méthoxy-4') phényliminoéthylidène-2, méthyl-1 benzothiazoline : 40 ml d'anhydride acétique. Cristallisation dans la pyridine. Paillettes jaunes.

$C_{17}H_{16}N_2OS = 296$ g,	TH.	C%=68,92	H% = 5,40	N % = 9,46
	Analyse			
F = 148 °C	ANAL.	C%=68,76	H% = 5,29	N % = 9,46

λ max. (pyridine) = 402 m μ

log. (ϵ) (pyridine) = 4,52

λ max. (pyridine) = 412 m μ

log. (ϵ) (pyridine) = 4,55

β - (Chloro-4') phényliminoéthylidène-2, méthyl-1 benzothiazoline : 55 ml d'anhydride acétique. Cristallisation dans la pyridine. Paillettes jaunes.

$C_{16}H_{13}N_2ClS = 300,50$ g,	TH.	C%=63,90	H%=4,33	N%=9,32	Cl%=11,85
	Analyse				
F = 145° C	ANAL.	C%=63,91	H%=4,42	N%=9,38	Cl%=12,00

λ max. (pyridine) = 407 m μ

log. (ϵ) (pyridine) = 4,53

λ max. (pyridine) = 406 m μ

log. (ϵ) (pyridine) = 4,52

β - (Nitro-4') phényliminoéthylidène-2, méthyl benzothiazoline : 55 ml d'anhydride. Cristallisation dans la pyridine. Aiguilles rouges. R = 90 %.

$C_{16}H_{13}N_3SO_2 = 311$ g, TH. C% = 61,74 H% = 4,18 N% = 13,50
F = 202° ANAL. C% = 61,69 H% = 3,91 N% = 13,79

λ max. (pyridine) = 482 m μ

log. (ϵ) (pyridine) = 4,51

λ max. (pyridine) = 447 m μ

log. (ϵ) (pyridine) = 4,52

β - Phényliminoéthylidène-2, méthyl-1 benzoxazoline : 30 ml d'anhydride. Cristallisation dans le benzène. Aspect : paillettes jaunes.

$C_{16}H_{14}N_2O = 249$ g,

λ max. (alcool) = 380 m μ

log. (ϵ) (alcool) = 4,58

Nous n'avons pas pu faire d'analyse car ce composé retient beaucoup de solvant que l'on doit éliminer par chauffage sous vide ce qui provoque alors sa décomposition. Il est préférable de purifier le méthylsulfate qui cristallise très bien dans l'eau avec un point de fusion F = 242°.

β - (Méthoxy-4') phényliminoéthylidène-2, méthyl-1 benzoxazoline : 40 ml d'anhydride ; cristallisation dans le benzène ou la pyridine. Aspect : paillettes jaunes. R = 90 %.

$C_{17}H_{16}N_2O_2 = 280$ g, Analyse TH. C% = 72,86 H% = 5,71 N% = 10,00
F = 146° ANAL. C% = 72,77 H% = 5,78 N% = 9,72

λ max. (alcool) = 382 m μ

Log. (ϵ) (alcool) = 4,58

β -(Chloro-4') phényliminoéthylidène-2, méthyl-1 benzoxazoline : 55 ml d'anhydride. Cristallisation dans la pyridine. R = 95 %. Paillettes ou aiguilles jaunes.

$C_{16}H_{13}N_2OCl = 284,50$ g, Analyse TH. C% = 67,49 H% = 4,57 N% = 9,84 Cl% = 12,48
F = 138° ANAL. C% = 67,23 H% = 4,60 N% = 9,74 Cl% = 12,55

λ max. (alcool) = 379 m μ

Log. (ϵ) (alcool) = 4,63

β -(Nitro-4') phényliminoéthylidène-2, méthyl-1 benzoxazoline : 55 ml d'anhydride. Cristallisation dans la pyridine. R = 95 %.

$C_{16}H_{13}N_3O_3 = 295$ g, Analyse TH. C% = 65,12 H% = 4,40 N% = 14,24
F = 206° ANAL. C% = 65,27 H% = 3,86 N% = 14,00

λ max. (alcool) = 404 m μ

Log. (ϵ) (alcool) = 4,57

β - Phényliminoéthylidène-2, méthyl-1 benzosélénazoline : 40 ml d'anhydride. Cristallisée dans la pyridine en paillettes jaunes. R = 60 %.

$C_{16}H_{14}N_2O_3 = 313$ g, TH C% = 61,34 H% = 4,47 N% = 8,95
F = 160° Analyse ANAL. C% = 60,96 H% = 4,37 N% = 8,95

λ max. (alcool) = 399 m μ

Log. (ϵ) (alcool) = 4,48

β - (Méthoxy-4') phényliminoéthylidène-2, méthyl-1 benzosélénazoline : 40 ml d'anhydride. Cristallisation dans la pyridine en paillettes jaunes. R = 70 %

$C_{17}H_{16}N_2OSe = 343$ g, TH. C% = 59,47 H% = 4,64 N% = 8,16
F = 161° Analyse ANAL. C% = 59,67 H% = 4,66 N% = 8,11

λ max. (alcool) = 400 m μ

log. (ϵ) (alcool) = 4,46

β - (Chloro-4') phényliminoéthylidène-2, méthyl-1 benzosélénazoline : 55 ml d'anhydride et cristallisation dans la pyridine en paillettes jaune-serin. R=75%

$C_{16}H_{13}N_2ClSe=347,50$ g, TH. C%=55,25 H%=3,55 N%=8,05 Cl%=10,22
F = 144° 50 Analyse ANAL. C%=55,01 H%=3,74 N%=8,14 Cl%=10,35

λ max. (alcool) = 403 m μ

log. (ϵ) (alcool) = 4,49

β -Phényliminoéthylidène-2, méthyl-1 di-hydroquinoléine : 35 ml d'anhydride et cristallisation dans la pyridine puis dans le benzène ou l'alcool. R = 60 %.

$C_{18}H_{16}N_2 = 260$ g,

F = 88°

λ max. (alcool) = 444 m μ

Log. (ϵ) (alcool) = 4,69

Produit déjà décrit par Hamer. Il se présente sous la forme de longues aiguilles.

β - (Méthoxy-4') phényliminoéthylidène-2, méthyl-1 dihydroquinoléine : 40 ml d'anhydride et cristallisation dans la pyridine ou le benzène en aiguilles rouges. R = 70 %.

$C_{19}H_{18}N_2O=290$ g, TH C% = 78,62 N % = 9,65
F = 97° Analyse ANAL. C% = 78,22 N % = 9,58

λ max. (alcool) = 453 m μ

log. (ϵ) (alcool) = 4,66

β - (Chloro-4') phényliminoéthylidène-2, méthyl-1 dihydroquinoléine : 55 ml d'anhydride

$C_{18}H_{15}N_2Cl=294,50$ g Analyse C%=73,35 H%=5,02 N%=9,51 Cl%=12,05
F = 119° ANAL. C%=72,65 H%=4,78 N%=9,48 Cl%=12,07

λ max. (alcool) = 445 m μ

log. (ϵ) (alcool) = 4,41

PREPARATION DU FORMYLMETHYLENE-2 METHYL-1 BENZOTHAZOLINE

Voici tout d'abord les deux préparations données dans la littérature sous la forme de brevets :

1er brevet : DRP 679 289 (1936-1939) N. ROH, page 1278 (FRIEDLANDER) 92 g, de méthylsulfate de méthyl-2 benzothiazolium + 70 g, de N méthyl-diphénylformamidine + 100 g d'anhydride acétique sont chauffés 2 heures à reflux. Le produit solide qui se sépare est cristallisé après séparation de la solution acétique de l'eau chaude par addition de noir animal.

Le composé solide jaune obtenu est traité par entraînement à la vapeur alcaline : 70 g, de ce produit sont mélangés avec 300 g. de solution sodique ($d = 1,2$) et on traite à la vapeur d'eau jusqu'à complète disparition de mono-méthylaniline en maintenant la concentration en NaOH. Ce qui reste de couleur foncée, est séparé de la solution, et repris avec du benzène chaud. On recristallise par le benzène + cyclohexane à froid. $F = 111^\circ - 112^\circ$.

2ème brevet : EP 466 268 (1938) et FRIEDLANDER. On chauffe 4,4 g (1/100 de mole) d'iodométhylate de 2-acétanilidovinylbenzothiazole dans 25 ml d'alcool absolu. On ajoute une solution concentrée aqueuse de 1,7 g de KOH (3/100). On chauffe à ébullition quelques heures, puis on va à sec sous vide et on reprend par le benzène ou éther de pétrole. $F = 98^\circ$.

Notre méthode dérive du second brevet suivant le processus :

On chauffe à reflux 4,25 g, (1/100 de mole) de méthylsulfate de 2-acétanilidovinylbenzothiazole dans 25 ml d'alcool absolu. On ajoute alors une solution concentrée chaude de 1,7 g, de KOH dans 5 ml d'eau. Le reflux est laissé 3 à 4 heures : on voit le tout se dissoudre peu à peu et à la fin la solution doit être limpide. Le solvant est complètement éliminé par distillation sous vide et par un chauffage très léger : le résidu obtenu doit être sec. On reprend alors par lavages successifs au benzène à 80° . Il reste un résidu solide. Le benzène est concentré au bain-marie et refroidi dans de la glace. Il suffit alors d'ajouter lentement du cyclohexane pour voir précipiter l'aldéhyde légèrement rosé. $F = 98^\circ$. On peut recristalliser dans un mélange eau-alcool à froid pour éviter la formation d'une huile. $F = 112^\circ$.

$C_{10}H_9NOS = 191$ g,	TH	C% = 62,82	H% = 4,71	N% = 7,33
$F = 111^\circ - 112^\circ$	ANAL.	C% = 62,68	N% = 4,69	N% = 7,29

PREPARATION DES COLORANTS AZOIQUES INTERMEDIAIRES DU METHYLBENZOTHAZOLE

METHODE GENERALE :

Le sel d'onium de base hétérocyclique ou l'anhydrobase sont dispersés ou dissouts dans une solution froide de pyridine (3/4) et d'eau (1/4). Le sel de diazonium en solution chlorhydrique est tamponné à l'acétate de sodium et versé dans cette solution froide (5%). Par agitation il se forme une masse épaisse que l'on doit diluer par addition de mélange eau-pyridine froid. Après réaction au repos d'une heure environ, le colorant est essoré, lavé avec un peu d'eau et un peu d'alcool. Les dérivés de l'anisidine ($R' = OCH_3$) peuvent être cristallisés dans la pyridine aqueuse à 80° . Les autres sont repris par le benzène chaud ou à ébullition auquel on doit ajouter un peu d'ammoniaque pour libérer le colorant de la forme sel (l'anion restant souvent fixé). Le colorant cristallise par refroidissement en ajoutant au besoin un peu de

cyclohexane si la solution est trop diluée. Il suffit alors d'essorer et de laver à l'alcool pour avoir un produit pur. Analytiquement, il faut 4 cristallisations. Le rendement après cristallisation est de 90 % dans la pyridine et de 55 % dans le benzène.

Phényliminométhyl-8 phénylazo-8 méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline : Cristallisée dans le benzène en aiguilles oranges, dans la pyridine paillettes jaunes.

$C_{22}H_{18}N_4S = 370$ g, Analyse TH. C% = 71,40 H% = 4,86 N% = 15,13
 $F = 186^\circ$ ANAL. C% = 71,95 H% = 4,31 N% = 14,91
 λ max. (benzène) = 417 m μ
log. (ϵ) (benzène) = 4,52

Phénylimino méthyl-8 (méthoxy-4' phénylazo-8) méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline : Cristallisée dans le benzène où elle donne des aiguilles oranges.

$C_{23}H_{20}N_4OS = 400$ g, Analyse TH C% = 69,00 H% = 5,0 N% = 14,00
 $F = 167^\circ$ ANAL. C% = 69,05 H% = 4,75 N% = 13,92
 λ max. (benzène) = 420-448 m μ
log. (ϵ) (benzène) = 4,55-4,55

Phénylimino méthyl-8 (cholro-4' phénylazo)-8 méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline : Cristallisée dans le benzène où elle donne de magnifiques aiguilles mordorées.

$C_{22}H_{17}N_4ClS = 404,5$ g, Analyse TH. C% = 65,27 H% = 4,20 N% = 13,85
 $F = 202^\circ$ ANAL. C% = 65,12 H% = 4,10 N% = 13,83
 λ max. (benzène) = 423-460 m μ
log. (ϵ) (benzène) = 4,53-4,54

Phénylimino méthyl-8 (nitro-4' phénylazo)-8 méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline : Très peu soluble, ce colorant a été purifié par des lavages au moyen de différents solvants : benzène à chaud, eau-alcool à froid. Sa pureté n'est alors pas parfaite et il contient dans une proportion légère le colorant aldéhydique correspondant.

$C_{22}H_{17}N_5O_2S = 415$ g, Analyse TH. C% = 63,50 H% = 4,10 N% = 16,87
 $F = 215^\circ$ ANAL. C% = 61,35 H% = 3,94 N% = 16,65
 λ max. (benzène) = 402-415 m μ
log. (ϵ) (benzène) = 4,31-4,59

paraMéthoxyphénylimino méthyl-8 phénylazo-8 méthylène-2 méthyl-1 benzo-thiazoline : Cristallisation dans la pyridine au bain-marie ce qui donne des aiguilles jaunes.

$C_{23}H_{20}N_4OS = 400 \text{ g,}$	TH.	C% = 69,00	H% = 5 %	N% = 14,00
F = 180°	ANAL.	C% = 69,09	H% = 4,91	N% = 14,03

Analyse
 $\lambda \text{ max. (alcool) } = 417 \text{ m}\mu$
 $\lambda \text{ max. (dioxanne) } = 410 \text{ m}\mu$
 $\log. (\epsilon) \text{ (dioxanne) } = 4,20$
 $\lambda \text{ max. (pyridine) } = 423 \text{ m}\mu$
 $\log. (\epsilon) \text{ (pyridine) } = 4,53$
 $\lambda \text{ max. (benzène) } = 422 \text{ m}\mu$
 $\log. (\epsilon) \text{ (benzène) } = 4,54$

paraMéthoxyphénylimino méthyl-8 (chloro-4' phénylazo)-8 méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline : Le produit est isolé par lavage à la pyridine froide pour éliminer le composé aldéhydique qui se forme en petite quantité. On obtient des plaquettes rouges..

$C_{23}H_{19}N_4OSCl = 434,5 \text{ g}$	TH	C%=63,52	H%=4,37	N%=12,89	Cl%=8,17
F = 202°	ANAL.	C%=63,38	H%=4,39	N%=12,92	Cl%=7,92

Analyse
 $\lambda \text{ max. (dioxanne) } = 413 \text{ m}\mu$
 $\log. (\epsilon) \text{ (dioxanne) } = 4,27$
 $\lambda \text{ max. (pyridine) } = 472-422 \text{ m}\mu$
 $\log. (\epsilon) \text{ (pyridine) } = 4,45-4,41$
 $\lambda \text{ max. (benzène) } = 420-467 \text{ m}\mu$
 $\log. (\epsilon) \text{ (benzène) } = 4,52-4,52$

paraMéthoxyphénylimino méthyl-8 (méthyl-4' phénylazo)-8 méthylène-3 méthyl-1 benzothiazoline :

$C_{24}H_{22}N_4OS = 414 \text{ g}$	TH.	C% = 69,57	H% = 5,31	N% = 13,53
F = 168°	ANAL.	C% = 68,45	H% = 5,28	N% = 13,58

Analyse
 $\lambda \text{ max. (benzène) } = 415 \text{ m}\mu$
 $\log. (\epsilon) \text{ (benzène) } = 4,59$

paraMéthoxyphénylimino méthyl-8 (sulfo 4' phénylazo)-8 méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline : Très peu soluble sauf dans les acides minéraux qui le décomposent, il faut pour l'isoler, laver le produit de copulation par différents solvants non acides et froids ce qui rend très difficile de l'avoir pur comme le montre l'analyse.

$C_{23}H_{20}N_4O_4S_2 = 480 \text{ g,}$	TH.	C% = 57,50	H% = 4,17
F = 250° dec	ANAL.	C% = 55,55	H% = 3,86

Analyse
 $\lambda \text{ max. (pyridine) } = 424-467 \text{ m}\mu$
 $\log. (\epsilon) \text{ (pyridine) } = 4,40-4,37$

paraMéthoxyphénylimino méthyl-8 (méthoxy-4' phénylazo)-8 méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline :

$C_{24}H_{22}N_4O_2S = 430$ TH. C% = 66,98 H% = 5,12 N% = 13,02
 F = 184° Analyse ANAL. C% = 67,5 H% = 4,61 N% = 13,18

λ max (dioxanne) = 419
 log. (ϵ) (dioxanne) = 4,2
 λ max. (alcool) = 421
 λ max. (benzène) = 424-452
 log. (benzène) = 4,55-4,54
 λ max. (pyridine) = 424-455
 log. (ϵ) (pyridine) = 4,54-4,54
 λ max. (CH₃COOH) = 425
 λ max. (HCOOH) = 486
 log. (ϵ) (HCOOH) = 4,49

paraChlorophénylimino méthyl-8 phénylazo-8 méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline :

$C_{22}H_{17}N_4SCl = 404,5$ g TH. C% = 65,27 H% = 4,20 N% = 13,85
 F = 166° Analyse ANAL. C% = 65,81 H% = 3,87 N% = 13,90

λ max. (benzène) = 421 m μ
 log. (ϵ) (benzène) = 4,61

paraChlorophényliminométhyl-8 (méthoxy-4' phénylazo)-8 méthylène-3 méthyl-1 benzothiazoline : Par cristallisation dans le benzène on obtient des aiguilles orangées.

$C_{23}H_{19}N_4ClOS = 434,5$ g TH C% = 63,52 H% = 4,37 Cl% = 8,17 N% = 12,89
 F = 150° Analyse ANAL. C% = 63,00 H% = 4,01 Cl% = 8,08 N% = 12,75

λ max. (benzène) = 426-443 m μ
 log. (ϵ) (benzène) = 4,60-4,60

paraChlorophényliminométhyl-8 (chloro-4' phénylazo)-8 méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline : Par cristallisation dans le benzène on obtient des aiguilles orangées.

$C_{22}H_{16}N_4Cl_2S = 439$ g Analyse TH. C% = 60,14 H% = 3,64 N% = 12,76 Cl% = 16,17
 F = 208° ANAL. C% = 59,94 H% = 3,60 N% = 12,60 Cl% = 15,93

λ max. (benzène) = 418 m μ
 log. (ϵ) (benzène) = 4,57

paraChlorophényliminométhyl-8 (sulfo 4' phénylazo)-8 méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline : Les remarques sont les mêmes que pour le produit correspondant mais dont R' = OCH₃. On obtient une poudre brune cristalline au microscope.

$C_{22}H_{17}N_4O_3S_2Cl = 484,5$ g TH. C% = 54,50 H% = 3,51 Cl% = 7,33
 F = 257° Analyse ANAL. C% = 53,96 H% = 3,42 Cl% = 8,20

λ max. (pyridine) = 414 m μ
 log. (ϵ) (pyridine) = 4,62

paraNitrophényliminométhyl-8 (chloro-4' phénylazo)-8 méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline : Le composé très insoluble et très peu stable n'a pu être obtenu dans une pureté analytique. Nous avons seulement lavé le produit de copulation à l'eau froide et à l'alcool froid de manière à enlever les sels minéraux et le composé anilinovinylique.

$$F = 215^{\circ}$$

λ max. (benzène) = 450 m μ

PREPARATION DES COLORANTS AZOIQUES ALDEHYDIQUES DERIVES DU METHYL-2 BENZOTHIAZOLE

METHODE GENERALE :

La copulation est effectuée de la même façon que pour les dérivés intermédiaires. La masse compacte obtenue après réaction est cristallisée dans la pyridine aqueuse bouillante additionnée de quelques gouttes de NH₄OH, ou dans l'acide acétique ou acide formique pour les dérivés sulfoniques. Ces colorants sont caractérisés par la formation de dinitro-2,4 phénylhydrazones

Dinitro-2,4 phénylhydrazones :

Le colorant dissout dans l'acide acétique ou formique est versé dans la quantité nécessaire de réactif : dinitro-2,4 phénylhydrazine (2g) dans l'alcool méthylique (100 ml) additionné d'acide sulfurique (4 ml). Le dérivé cherché précipite lentement et quantitativement sous forme de sulfate en général. Il est purifié par lavages à l'acide acétique bouillant. Le dérivé sous forme de base peut-être obtenu par action de l'ammoniaque ou de la soude.

Phénylazo-8 formyl-8 méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline : Cristallisée dans la pyridine sous forme d'aiguilles jaunes.

$C_{16}H_{13}N_3OS = 295$ g	TH	C% = 65,10	H% = 4,41	N% = 14,24
F = 200° C	Analyse	ANAL. C% = 65,51	H% = 4,23	N% = 14,37

λ max. (alcool) = 402 m μ

λ max. (pyridine) = 409 m μ

log. (ϵ) (pyridine) = 4,45

λ max. (benzène) = 407 m μ

log. (ϵ) (benzène) = 4,45

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : C'est une poudre rouge finement cristallisée . C'est un sulfate.

$C_{22}H_{19}N_7O_8S_2 = 573$ g	TH.	C% = 46,07	H% = 3,32	N% = 17,10
F = 235° dec	Analyse	ANAL. C% = 45,93	H% = 3,46	N% = 17,02

λ max. (alcool) = 463 m μ

(Méthoxy-4' phénylazo)-8 formyl-8 méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline : Cristallisée dans la pyridine sous forme d'aiguilles jaunes filandreuses.

$C_{17}H_{15}N_3O_2S = 325$ g	TH.	C% = 62,77	H% = 4,62	N% = 12,92
F = 195° C	Analyse	ANAL. C% = 62,38	N% = 4,44	N% = 13,00

λ max. (alcool) = 409 m μ

λ max. (CH₃COOH) = 457 m μ

λ max. (HCOOH) = 465 m μ

log. (ϵ) (HCOOH) = 4,48

λ max. (pyridine) = 412 m μ

log. (ϵ) (pyridine) = 4,48

λ max. (benzène) = 410 m μ

log. (ϵ) (benzène) = 4,48 m

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : Poudre rouge qui est le sulfate.

$C_{23}H_{21}N_7O_9S_2$ = 603 g Analyse TH. C% = 45,77 H% = 3,48 N% = 16,25

F = 235° dec ANAL. C% = 45,39 H% = 3,63 N% = 16,00

λ max. (alcool) = 465 m μ

(Chlor-4' phénylazo)-8 formyl-8 méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline : Paillettes rouges.

$C_{16}H_{12}N_3OSC1$ = 339,5 g Analyse TH. C% = 58,27 H% = 3,64 N% = 12,74 Cl% = 10,76

F = 228° ANAL. C% = 58,07 H% = 3,74 N% = 12,98 Cl% = 10,57

λ max. (HCOOH) = 437 m μ

log. (ϵ) (HCOOH) = 4,46

λ max. (pyridine) = 414 m μ

log. (ϵ) (pyridine) = 4,495

λ max. (benzène) = 413 m μ

log. (ϵ) (benzène) = 4,46

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : Poudre rouge qui est le sulfate.

$C_{22}H_{16}N_7O_4ClS$ = 607,5 g Analyse TH. C% = 43,60 H% = 3,14 N% = 16,13 Cl% = 5,85

F = 237° dec ANAL. C% = 43,54 H% = 2,96 N% = 16,01 Cl% = 6,05

λ max. (alcool) = 470 m μ

(Sulfo 4' phénylazo)-8 formyl-8 méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline: La première cristallisation se fait dans CH_3COOH qui hydrolyse le composé intermédiaire formé par la copulation et transforme le composé aldéhydrique ainsi obtenu en sel interne. Il y a alors précipitation, et le colorant est obtenu bien pur par des lavages à CH_3COOH bouillant. Au microscope il se présente sous la forme de minuscules paillettes jaunes.

$C_{16}H_{13}N_3O_4S_2$ = 375 g + XH_2O Analyse TH. C% = 51,52 H% = 3,47 N% = 11,20

F = 253° dec. ANAL. C% = 50,98 H% = 3,44 N% = 11,13

λ max. (HCOOH) = 429 m μ

log. (ϵ) (HCOOH) = 4,50

λ max. (pyridine) = 426 m μ

log. (ϵ) (pyridine) = 4,36

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : C'est un formiate contenant de l'eau de cristallisation, poudre rouge cristallisée au microscope.

$C_{23}H_{19}N_7O_9S_2$ = 601 g Analyse TH. C% = 46,00 H% = 3,16 N% = 16,32

F = 280° ANAL. C% = 45,90 H% = 2,81 N% = 16,32

λ max. (alcool) = 470 m μ

(Carboxy-4' phénylazo)-8 formyl-8 méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline :

$C_{17}H_{13}N_3O_3S = 339$ g TH C% = 60,18 H% = 3,83 N% = 12,39
 F = 264° Analyse ANAL. C% = 59,59 H% = 3,78 N% = 12,09

λ max. (pyridine) = 489 m μ

log. (ϵ) (pyridine) = 4,39

λ max. (benzène) = 473 m μ

log. (ϵ) (benzène) = 4,33

(Nitro-4' phénylazo)-8 formyl-8 méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline :Aiguilles bleu-acier.

$C_{16}H_{12}N_4O_3S = 340$ g Analyse TH. C% = 56,47 H% = 3,53 N% = 16,47
 F = 277° ANAL. C% = 57,44 H% = 3,09 N% = 16,75

λ max. (pyridine) = 491 m μ

log. (ϵ) (pyridine) = 4,45

λ max. (benzène) = 472 m μ

log. (ϵ) (benzène) = 4,40

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : Le sel s'hydrolyse par simple contact avec de l'eau. La base est une poudre brune.

$C_{22}H_{16}N_8O_6S = 520$ g TH. N% = 21,55
 F = 250° dec Analyse ANAL. N% = 21,10

λ max. (alcool + HCOOH) = 460 m μ

(Méthyl-4' phénylazo)-8 formyl-8 méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline :

$C_{17}H_{13}N_3OS = 309$ g Analyse TH. C% = 66,00 H% = 4,86 N% = 13,59
 F = 221° ANAL. C% = 65,96 H% = 4,87 N% = 13,60

λ max. (pyridine) = 410 m μ

log. (ϵ) (pyridine) = 4,46

λ max. (benzène) = 408 m μ

log. (ϵ) (benzène) = 4,50

Dinitro-2,4 phénylhydrazone :

$H_2SO_4, C_{23}H_{15}N_7O_4S = 587$ g Analyse TH. N% = 16,68
 F = 230° dec ANAL. N% = 16,65

PREPARATION DES AZOCYANINES DERIVEES DES COLORANTS ALDEHYDIQUES

METHODE GENERALE :

Une certaine quantité de sel d'onium de base hétérocyclique est placée avec la quantité équivalente de colorant aldéhydique dans le volume nécessaire de pyridine anhydre pour les dissoudre à chaud. Après une heure

d'ébullition on essore et cristallise la cyanine à l'état de méthylsulfate dans l'alcool ou dans l'acide acétique additionné d'éther. La purification est pénible et longue. Les cyanines cristallisent souvent avec de l'eau (2 moles environ).

SOLUBILITE : Peu solubles alcool, méthanol, eau, chloroforme.

Solubles acides organiques,

il est possible de les transformer en iodure par action IK dans la solution acétique.

Méthylsulfate de bis (méthyl-1' benzothiazolyl)-1 phénylazo-1 triméthinecyanine:
Cristallisé dans l'alcool.

$C_{26}H_{24}N_4S_3O_4 = 552$ g	TH.	C% = 56,52	H% = 4,35	N% = 10,14
F = 244°	Analyse	ANAL. C% = 56,17	H% = 4,70	N% = 10,08
λ max. (alcool) = 471-565 m μ				

log. (ϵ) (alcool) = 4,54-4,02

Méthylsulfate de bis (méthyl-1' benzothiazolyl)-1 paraméthylphénylazo-1 triméthinecyanine : Cristallisé dans l'alcool.

$C_{27}H_{26}N_4O_4S_3 = 566$ g	TH.	C% = 57,20	H% = 4,58	N% = 9,89
F = 250°	Analyse	ANAL. C% = 56,84	H% = 4,90	N% = 9,98
λ max. (alcool) = 563 m μ				

log. (ϵ) (alcool) = 4,63

Méthylsulfate de bis (méthyl-1' benzothiazolyl)-1 paraméthoxyphénylazo - 1 triméthinecyanine : Cristallisé dans l'alcool.

$C_{27}H_{26}N_4O_5S_3 = 582$ g	TH.	C% = 55,50	H% = 4,47	N% = 9,63
F = 248°	Analyse	ANAL. C% = 54,91	H% = 4,00	N% = 9,68
λ max. (alcool) = 470-575 m μ				

log. (ϵ) (alcool) = 4,02-4,48

Méthylsulfate de bis (méthyl-1' benzothiazolyl)-1 parachlorphénylazo-1 triméthinecyanine : cristallisé dans l'acide acétique.

$C_{26}H_{23}N_4S_3O_4Cl + 3CH_3COOH = 586,5 + 120$ g	TH.	C% = 50,20	H% = 4,17	N% = 7,31
F = 273°	Analyse	ANAL. C% = 50,60	H% = 4,56	N% = 7,29
λ max. (alcool) = 475-562 m μ				

log. (ϵ) (alcool) = 4,02-4,48

Formiate de bis (méthyl-1' benzothiazolyl)-1 (sulfo-4' phénylazo)-1 triméthinecyanine : Cristallisé dans l'acide formique.

$C_{27}H_{25}N_4O_7S_3 = 613$ g	TH.	C% = 55,00	H% = 4,05	N% = 9,87
F = 262°	Analyse	ANAL. C% = 54,17	H% = 4,30	N% = 9,85
λ max. (CH_3COOH) = 468				

log. (ϵ) (CH_3COOH) = 4,46

Méthylsulfate de bis(méthyl-1' benzothiazolyl)-1 paranitrophénylazo-1 triméthinecyanine : Cristallisé dans l'acide acétique.

$C_{26}H_{23}N_5O_6S_3 = 597$ g	TH.	C% = 52,20	N% = 3,85
---------------------------------	-----	------------	-----------

F = 282°

Analyse ANAL. C%=52,43 N%= 3,63

λ max. (alcool) = 482-569 m μ

log. (ϵ) (alcool) = 4,57-4,52

λ max. (CH₃COOH) = 433 m μ

log. (ϵ) (CH₃COOH) = 4,58

Méthylsulfate de (méthyl-1' benzothiazolyl)-1 (méthyl-1'' dihydroquinolyl)-3 parachlorophénylazo-1 triméthinecyanine. Cristallisé dans l'acide acétique.

C₂₇H₂₄N₄ClO₄S₂ + H O = 567,5 + 18 g TH. C% = 56,30 N% = 9,56

F = 259° ANAL. C% = 55,73 N% = 9,55

λ max. (alcool) = 476-576 m μ

log. (ϵ) (alcool) = 4,01-4,60

Méthylsulfate de (méthyl-1' benzthiazolyl)-1(méthyl-1'' dihydroquinolyl)-3 para-nitrophénylazo-1 triméthinecyanine : Cristallisé dans l'acide acétique.

F = 262° λ max. (alcool) = 490-578 m μ λ max. (CH₃COOH) = 425 m μ

CONDENSATION DES DERIVES ALDEHYDIQUES AVEC LES ANILINES

L'opération se fait avec un excès d'aniline substituée et dans un solvant anhydre qui est en général la pyridine additionnée d'un peu de pipéridine comme catalyseur de condensation. Le produit qui cristallise par refroidissement est purifié par des cristallisations répétées dans le benzène en éliminant les restes les moins solubles (colorant aldéhydique). Nous avons surtout utilisé la paraanisidine qui donne les composés les plus stables mais l'aniline peut donner des résultats par chauffage, sans solvant, en mélange avec le colorant aldéhydique. Les colorants obtenus ont été caractérisés par point de fusion de mélange avec les composés intermédiaires.

REACTION DE COPULATION DE LA FORMYLMETHYLENE-2 METHYL - 1 BENZOTHIAZOLINE

Le sel de diazonium tamponné à l'acétate de sodium est versé dans une solution pyridinique de l'aldéhyde. La copulation est immédiate avec formation de résines qui cristallisent rapidement par simple agitation le long de la paroi. La caractérisation est également faite par point de fusion de mélange.

PREPARATION DES PHENYLHYDRAZONES SUBSTITUEES DES COLORANTS ALDEHYDIQUES

METHODE GENERALE :

Le colorant mis en suspension dans l'alcool est mis à chauffer au bain-marie et additionné de quelques gouttes d'acide acétique. On ajoute alors la phénylhydrazine en quantité équivalente et laisse réagir pendant 30 minutes. Il y a d'abord dissolution puis précipitation en masse de la phénylhydrazone. Pour les composés substitués par un groupe sulfonique la réaction se fait dans l'acide formique. Le précipité est essoré et lavé à l'alcool. On recristallise dans l'alcool avec quelques gouttes d'ammoniaque. Les dérivés possédant un chlore sur le groupe phénylhydrazine ou un NO sont cristallisés dans la pyridine.

L'isomère peu coloré est préparé de la même façon mais dans le n-butanol et sans l'action de l'acide acétique. Il est alors nécessaire de faire bouillir pendant 3 ou 4 heures.

Ces produits cristallisent sous forme de plaquettes ou d'aiguilles rouges, vertes pour les composés colorés et jaune pâle pour les isomères.

Phénylazo-8 phénylhydrazonométhyl-8 méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline : On utilise le chlorhydrate de phénylhydrazine. Cristallisation dans l'alcool en aiguilles rouges.

I - $C_{22}H_{19}N_5S$ = 385 g	TH.	C% = 68,60	H% = 4,94
F = 190° dec	Analyse	ANAL. C% = 68,12	H% = 4,86

λ max. (alcool) = 390-485 m μ

log. (ϵ) (alcool) = 3,24-3,22

II - Forme peu colorée obtenue par ébullition de 3 heures mais la cristallisation ne nous a donné qu'une huile très soluble.

paraChlorophénylazo-8 parachlorophénylhydrazono-8 méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline : On utilise le chlorhydrate de parachlorophénylhydrazine et cristallise dans la pyridine. Poudre brune ou aiguilles brun clair.

I - $C_{22}H_{17}N_5Cl_2S$ = 454 g	TH.	C% = 58,15	H% = 3,74	N% = 15,42	Cl% = 15,64
F = 202° dec	Analyse	ANAL. C% = 57,52	H% = 3,96	N% = 15,25	Cl% = 15,00

λ max. (alcool) = 483 et 375 m μ

II - Ebullition de 4 heures dans le butanol. Aiguilles jaunes

F = 168° net	Analyse	TH.	C% = 58,15	H% = 3,74	N% = 15,42	Cl% = 15,60
		ANAL.	C% = 58,21	H% = 3,45	N% = 15,68	Cl% = 15,50

λ max. (alcool) = 343 m μ

paraChlorophénylazo-8 paranitrophénylhydrazono-8 méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline : On utilise la paranitrophénylhydrazine et cristallise dans la pyridine.

I - paillettes vertes

$C_{22}H_{17}N_6O_2ClS$ = 464,5 g	TH.	C% = 56,84	H% = 3,66	N% = 18,08	Cl% = 7,64
F = 271° dec	Analyse	ANAL. C% = 56,56	H% = 3,44	N% = 18,12	Cl% = 7,75

λ max. (alcool) = 480-390 m μ

II° - Cristaux brun-jaune par ébullition dans le butanol.

F = 196°	Analyse	TH.	C% = 56,84	H% = 3,66	N% = 18,08	Cl% = 7,64
		ANAL.	C% = 56,57	H% = 3,47	N% = 17,96	Cl% = 7,75

λ max. (alcool) = 346 m μ

(Nitro-4' phénylazo)-8 parachlorophénylhydrazono-8 méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline : On utilise le chlorhydrate de parachlorophénylhydrazine.

I° - $C_{22}H_{17}N_6O_2ClS$ = 464,5 g	TH.	C% = 56,84	H% = 3,66	N% = 18,08
F = 220° dec	ANAL.	C% = 56,88	H% = 3,50	N% = 17,77

λ max. (alcool) = 382-475 m μ

II° - Nous ne l'avons pas obtenu à l'état de pureté analytique car il est difficile d'éliminer le corps précédent.

F = 170° dec (impur)

λ max. (alcool) = 354-426 m μ

COMPLEXES METALLIQUES DES PHEYLHYDRAZONES DES COLORANTS ALDEHYDIQUES

Les essais ont portés sur les cations suivants : Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , sous la forme d'acétates.

Les complexe cuivrique est préparé par ébullition du colorant dans l'alcool en présence d'acétate de cuivre et de quelques gouttes d'acide acétique pour éviter l'hydrolyse. On obtient par refroidissement une poudre brun-jaunâtre soluble dans l'alcool, la pyridine en brun-jaune et dans les acides concentrés en rouge. La pyridine bouillante décompose légèrement le complexe. Le cuivre est décelé par calcination dans un creuset et caractérisé par l'ammoniaque.

Les autres complexes sont préparés dans l'alcool par chauffage d'une heure au bain-marie. Ils présentent les mêmes caractéristiques que les précédents. On décèle chaque métal par leur complexe avec l'ammoniaque après calcination ou pour le chrome par la transformation en bichromate puis en acide peroxychromique.

Nous avons préparé dans un certaine pureté :

Complexe du nickel avec le parachlorophénylazo-8 parachlorophénylhydrazono-8 méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline : Cristallisation dans l'alcool.

F =	Analyse	TH.	Ni% = 6,5 %
		ANAL.	Ni% = 6,7 %

Complexe de Cu avec la même phényhydrazone :

F = Pas d'analyse

PREPARATION DES SELS SUPPOSES DE 1, 2, 3, 4, TETRAZINIUM

La phénylhydrazone est dissoute dans de l'acide acétique glacial avec un peu d'acide chlorhydrique. En agitant et en maintenant la température voisine de 20° (il faut éviter toute surchauffe) on ajoute goutte à goutte le nitrite d'isoamyle en vérifiant à chaque fois que la réaction se fait par un papier iodoamidonné. Il faut éviter un excès de nitrite qui produirait une oxydation plus avancée. Le mélange est alors versé dans de l'eau qui précipite un peu de produit coloré qui n'a pas réagi. Après filtration, l'addition d'acide perchlorique précipite le dérivé oxydé. On recristallise dans l'acide acétique additionné d'une goutte d'acide perchlorique. Le produit est une poudre blanche cristallisée au microscope.

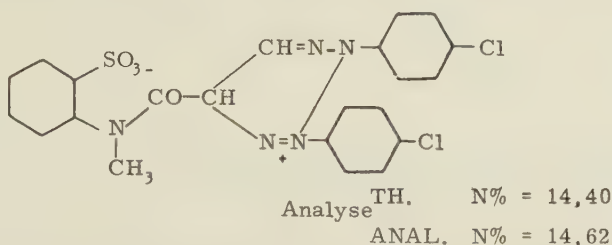
L'action de la soude et des sulfures alcalins la transforme en un corps brun semblable au composé de départ.

1/ Sels de tétrazinium suivant la formule donnée dans le texte, c'est-à-dire.

Perchlorate de (méthyl-1' benzothiazolylène)-6 bis parachlorophényl-3,4 1, 2, 3, 4, tétrazinium.

M = 552,5 g	Analyse	N% = 12,70
F = 236°		ANAL. N% = 12,90

2/ Produit de cyclisation et de dégradation du cycle thiazclique obtenu par précipitation par précipitation par l'eau du produit d'oxydation de la parachlorophénylhydrazone du colorant aldéhydique chloré.



REACTION DE COPULATION SUR LES DERIVES ANILINOVINYLIQUES DU METHYLBENZOSELENIAZOLE

Le mode opératoire est le même que pour les dérivés homologues du méthylbenzothiazole.

I - Colorants intermédiaires

Les solvants sont le benzène et la pyridine suivant les cas. En effet beaucoup d'entre eux ne sont pas décomposés par la pyridine au bain-marie et même à ébullition peu prolongée.

paraChlorophényliminométhyl-8 phénylazo-8 méthylène-2 méthyl-1 benzosélénazoline : Aiguilles jaunes.

$C_{22}H_{17}N_4SeCl$ = 451,5 g	Analyse	TH.	C% = 58,50	H% = 3,76	N% = 12,40
F = 174°		ANAL.	C% = 58,75	H% = 3,55	N% = 12,34

λ max. (benzène) = 422 m μ

log. (ϵ) (benzène) = 4,56

paraChlorophényliminométhyl-8 parachlorophénylazo-8 méthylène-2 méthyl-1 benzosélénazoline : Aiguilles rouges de la pyridine.

$C_{22}H_{16}N_4Cl_2Se$ = 486 g	TH.	C% = 54,32	H% = 3,29	N% = 11,52
F = 218°	ANAL.	C% = 54,06	H% = 3,20	N% = 11,54

λ max. (benzène) = 424 m μ

log. (ϵ) (benzène) = 4,55

paraChlorophényliminométhyl-8 paraméthoxyphénylazo-8 méthylène-2 méthyl-1 benzosélénazoline : Cristallisée dans le benzène : aiguilles oranges.

$C_{23}H_{19}N_4OClSe$ = 481,5 g	TH.	C% = 57,32	H% = 3,95	N% = 11,65	Cl% = 7,32	
F = 149°	Analyse	ANAL.	C% = 56,77	H% = 3,99	N% = 11,56	Cl% = 7,29

λ max. (benzène) = 425-440 m μ

log. (ϵ) (benzène) = 4,54-4,55

paraChlorophényliminométhyl-8 paranitrophénylazo-8 méthylène-2 méthyl-1 benzosélénazoline : Cristallisée dans la pyridine à chaud : plaquettes bleu acier

$C_{22}H_{16}N_5O_2ClSe$ = 496,5 g	TH.	C% = 53,12	H% = 3,2	N% = 14,10	
F = 286° dec	Analyse	ANAL.	C% = 52,69	H% = 2,90	N% = 14,21

λ max. (benzène) = 412-513 m μ

log. (ϵ) (benzène) = 4,41-4,64

paraChlorophényliminométhyl-8 parasulfophénylazo-8 méthylène-2 méthyl-1benzosélénazoline : Légèrement impure.

$C_{22}H_{17}N_4O_3ClSe$ = 531,5 g TH. C% = 49,70 H% = 3,20 N% = 10,53
 F = 255° dec Analyse ANAL. C% = 50,66 H% = 3,56 N% = 9,59
 λ max. (pyridine) = 415 m μ
 log. (ϵ) (pyridine) = 4,55

paraMéthoxyphényliminométhyl-8 parachlorophénylazo-8 méthylène-2 méthyl-1 benzosélénazoline : Cristallisée dans le benzène.

$C_{23}H_{19}N_4OClSe$ = 481,5 g TH. C% = 57,42 H% = 3,94 N% = 11,63
 F = 208° Analyse ANAL. C% = 57,63 H% = 3,36 N% = 11,53
 λ max. (benzène) = 425-466 m μ
 log. (ϵ) (benzène) = 4,45-4,44

paraPhényliminométhyl-8 parachlorophénylazo-8 méthylène-2 méthyl-1 benzosélénazoline : Cristallisée dans le benzène.

$C_{22}H_{17}N_4ClSe$ = 451,5 TH. C% = 58,50 H% = 3,76 Cl% = 7,86 N% = 12,40
 F = 187° Analyse ANAL. C% = 57,89 H% = 3,48 Cl% = 7,81 N% = 12,50
 λ max. (benzène) = 423-457 m μ
 log. (ϵ) (benzène) = 4,50-4,525

II - COLORANT ALDEHYDIQUES

Les cristallisations sont effectuées dans la pyridine bouillante.

Phénylazo-8 formyl-8 méthylène-2 méthyl-1 benzosélénazoline : Paillettes jaunes.

$C_{16}H_{13}N_3OSe$ = 342 g TH. C% = 55,80 H% = 3,80 N% = 12,30
 F = 208° Analyse ANAL. C% = 55,81 H% = 3,71 N% = 12,40
 λ max. (benzène) = 407 m μ
 log. (ϵ) (benzène) = 4,40

paraMéthoxyphénylazo-8 formyl-8 méthylène-2 méthyl-1 benzosélénazoline : paillettes jaunes.

$C_{17}H_{15}N_3O_2Se$ = 372 g C% = 54,85 H% = 4,03 N% = 11,30
 F = 171° Analyse ANAL. C% = 54,67 H% = 3,89 N% = 11,34
 λ max. (benzène) = 410-447 m μ
 log. (ϵ) (benzène) = 4,13- 4,25

paraChlorophénylazo-8 formyl-8 méthylène-2 méthyl-1 benzosélénazoline : paillettes oranges.

$C_{16}H_{12}N_3OClSe$ = 376,5 g TH. C% = 51,00 H% = 3,18 Cl% = 9,44 N% = 11,15
 F = 217° Analyse ANAL. C% = 50,85 H% = 2,80 Cl% = 9,60 N% = 11,17
 λ max. (benzène) = 414 m μ
 log. (ϵ) (benzène) = 4,45

paraSulfophénylazo-8 formyl-8 méthylène-2 méthyl-1 benzosélénazoline : Microcristaux oranges.

$C_{16}H_{13}N_3O_4SSe = 422 \text{ g}$ TH. $C\% = 45,50 \text{ H}\% = 3,38 \text{ N}\% = 9,95$
Analyse
 $F = 258^\circ$ ANAL. $C\% = 46,50 \text{ H}\% = 3,57 \text{ N}\% = 10,20$

$\lambda \text{ max. (pyridine)} = 428 \text{ m}\mu$

$\log. (\epsilon) \text{ (pyridine)} = 4,55$

Il contient un peu de composé intermédiaire.

paraNitrophénylazo-8 formyl-8 méthylène-2 méthyl-1 benzosélénazoline : Produit par ébullition prolongée dans la pyridine : aiguilles bleu-acier.

$C_{16}H_{12}N_4O_3Se = 387 \text{ g}$ TH. $C\% = 49,60 \text{ H}\% = 3,1 \text{ N}\% = 14,47$
Analyse
 $F = 277^\circ$ ANAL. $C\% = 50,02 \text{ H}\% = 3,33 \text{ N}\% = 14,44$

$\lambda \text{ max. (benzène)} = 474 \text{ m}\mu$

$\log. (\epsilon) \text{ (benzène)} = 4,38$

III - Cyanines

La préparation se fait exactement de la même façon que pour les dérivés homologues soufrés :

Méthylsulfate de bis (méthyl-1' benzosélénazolyl)-1 parachlorphénylazo-1 triméthinecyanine :

$C_{26}H_{23}N_4O_4ClSSe = 680,5 \text{ g}$ TH. $C\% = 45,80 \text{ H}\% = 3,38 \text{ N}\% = 8,23$
Analyse
 $F = 279^\circ$ ANAL. $C\% = 46,38 \text{ H}\% = 3,46 \text{ N}\% = 8,27$

$\lambda \text{ max. (alcool)} = 490-570 \text{ m}\mu$

$\log. (\epsilon) \text{ (alcool)} = 4,01-4,46$

Méthylsulfate de (méthyl-1' benzosélénazolyl)-1 (méthyl-1'' benzothiazolyl)-3 parachlorophénylazo-1 triméthinecyanine :

$C_{26}H_{23}N_4S_2SeO \text{ Cl} = 633,5 + 18 \text{ g}$ TH. $C\% = 47,80 \text{ H}\% = 3,82 \text{ Cl}\% = 5,45$
+ H_2O Analyse
 $F = 265^\circ$ ANAL. $C\% = 47,87 \text{ H}\% = 3,46 \text{ Cl}\% = 5,60$

$\lambda \text{ max. (alcool)} = 467-568 \text{ m}\mu$

$\log. (\epsilon) \text{ (alcool)} = 4,02-4,48$

ESSAIS DE TEINTURE - DIFFERENTS BAINS

TEINTURE DU NYLON, CRYLOR, THERMOVYL, ACETATE ET LAINE PAR DISPERSION :

Pour une échevette de 0,5 g on empâte au mortier 5 % de colorant (25 mg) avec 2,5 cm de Sunaptol 0 à 10 % ; cette pâte est diluée peu à peu avec 50 cm d'eau. La teinture se fait alors à ébullition pendant 1 heure sauf pour l'acétate qui doit être maintenu au-dessous de 80°C .

TEINTURE DU TERGAL :

Pour une échevette de 0,4 g il faut prendre :

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1,25 g
Orthophénylphénol	0,80 g
Colorant	20 mg
Sunptol 0 à 10 %	2,5 ml
Eau	250 ml

On empâte le colorant, le phénol avec le Sunaptol ; le produit obtenu est une huile qui tombe au fond du récipient contenant l'eau et le phosphate. L'émulsion est alors effectuée avec un Vibro-mixer ou un appareil Ultra-Turrax - Chauffage 1 heure 1/2 à ébullition.

TEINTURE DE LA LAINE ET DU NYLON EN MILIEU ACIDE :

On traite la fibre pendant un quart d'heure dans le bain suivant à 60° C :

Eau	50 ml
H_2SO_4	2 % par rapport à la fibre
Fibre	0,5 g
$\text{Na}_2\text{SO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$	15 %

Au bout de ce temps, on ajoute le colorant et on porte à ébullition en une demi-heure : la laine est alors maintenue 1 heure à 100° tandis que le nylon ne reste que 30 minutes.

MORDANCAGE DE LA LAINE AU CHROME :

Voici le bain pour 10 échevettes de 0,5 g :

$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$	3 % (150 mg)
Sel de Seignette	4 % (200 mg)
COOH-COOH	2 % (100 mg)
Alun de K	(500 mg)
Eau	250 cm

La laine est traitée 2 heures à ébullition puis lavée à grande eau.

TRAITEMENT APRES TEINTURE :

Pour la teinture du Tergal, la fibre après ébullition dans le bain doit-être traitée par le mélange suivant : eau 250 ml, Sunaptol 0 à 10 % 2,5 ml soude à 30 % 1 ml. Les fibres sont maintenues dans ce bain basique 30 minutes à 75° .

D'une façon générale, après chaque traitement, les échevettes sont lavées à l'eau chaude, au savon et rincées à grande eau.

LISTE BIBLIOGRAPHIQUE

- (1) BELLENSON et HAMER - J. Chem. Soc. LONDON 1939 143
- (2) F. BERGSTOM - J.A.C.S. 1931 53 3027 4055
- (3) BORSCHE et DOLLER - Liebigs Ann. 1939 537 53
- (4) FELDMANN - J.S.S.R. 1949 65 857 (Chem. Abst. 1949 6179)
- (5) FISCHER et HAMER - J. Chem. Soc. LONDON 1930 2502 et 1934 962
- (6) A. GISLON - Diazoïques aromatiques et azoïques aromatiques Extrait du traité de C.U, Vol. XV (Grignard) Masson 1940.
- (7) HAMER - J. Chem. Soc. LONDON 1927 2 2796
- (8) F.M. HAMER R.S.RATH, BORN et B.S. WITON - J. Chem. Soc. LONDON 1957 954
- (9) HAMER - J. Chem. Soc. LONDON 1939 1008
- (10) HAMER - J. Chem. Soc. LONDON 1947 958
- (11) HAMER - J.C.S. 1947 1954
- (12) HOMOLKA - D.R.P. n° 172 118 1905
- (13) HUNIG et BOES - Lieb. Ann. 1953 579 28
- (14) HOGDSON et WILSON - J. Chem. Soc. LONDON 1925 127 440
- (15) I.C.I. et C.H. LUMSDEN - B.P. 355 808 1931
- (16) JACOBSON - Bet. 1888 21 2624
- (17) KAUFFMANN et VALETTE - Ber. 1912 45 1736
- (18) KENDALL et SUGGATE - J. Chem. Soc. LONDON 1949 1505
- (19) A.I. KIPRIANOV I. KUSHENKO - J. Gen. Chem. U.R.S.S. 78 1944 14 865
- (20) KNOTT - J.C.S. 1946 120
- (21) KODAK - B.P. 609 812 (1945)
- (22) KOENIGS et BUEREN - J. Pür. Prakt. Chem. 1936 146 121
- (23) KONIG KLEIST et GOTZE - Ber. 1931 54 1664
- (24) KONIG - Ber. 1922 55 3293
- (25) KONIG - Ber. 1924 57 144

- (26) KONIG - Ber. 1922 55 330
- (27) KONIG - J. für. Prakt. Chem. 1921 102 63
- (28) KONIG - J. für. Prakt. Chem. 1921 85 541
- (29) KONIG - J. für. Prakt. Chem. 1925 109 339
- (30) HUMPHRIESS - J. Chem. Soc. LONDON 1926 1 374
- (31) METZGER - THESE NANCY 1948
- (32) MILLS et SMITH - J. Chem. Soc. LONDON 1922 121 2724
- (33) MILLS - J. CHEM. Soc. LONDON 1922 121 460
- (34) MUMM - HINZ et DIEDRICHSEN - Bet. 1939 72 2107
- (35) B. NAIMAU et M.T. BOGERT - J.A.C.S. 1935 57 1660
- (36) A.N. NINEHAM - The Chemistry of Formazanes and Tétrazolium Salts, page 375 à 397, Chem. Reviews 55 (2) page 355
- (37) LANTZ - B.F. (1837) 714 682
- (38) NOELTING et WITTE - Bet. 1906 39 2750
- (39) NYS et VAN DORMAZL - Bull. Soc. Chim. Belg. 1954 587
- (40) MUMM, HINZ et DIEDRICHSEN - Ber. 1939 72 2107
- (41) PIGGOTT and ROOD I.C.I. - B.P.P. 344 409 354 898
- (42) PLANCHER - B. 31 1496 (1898)
- (43) ROSENHAUER - J. für. Prakt. Chemie 1924 107 238 Ber. 1924 57 1192
- (44) RODD - Tome IV B
- (45) J. SKRAUP et K. BOHM - Ber. 1926 59 1007
- (46) J. SKRAUP et Marie MOSER - Ber. 55 1080 (1922)
- (47) Serge TCHELITCHEFF - THESE NANCY 1943
- (48) TCHITCHIBABINE - Bull. Soc. Chimie FRANCE 1936 1607
- (49) TCHITCHIBABINE - Ber. 1927 60 1607
- (50) TREIBS et ZIMMER GALLER - Lieb. Ann. 1959-1960 627 630 page 66
- (51) VON GERICHTEN et HOFCHEN - Ber. 1908 41 3054
- (52) VAN DORMAEL - Bull. Soc. Chimie Belg. 58 1949
- (53) - J. Gen. Ch. U.R.S.S. 1953 23 1175
- (54) H. WAHL -
- | | | |
|-------------------------|--------|---------------|
| (56) H. WAHL | C.R. } | 1954 248 |
| (57) H. WAHL et LE BRIS | | 1952 234 631 |
| (58) H. WAHL et LE BRIS | | 1952 235 1405 |
| (59) H. WAHL et LE BRIS | | 1953 236 294 |
- (60) H. WAHL et LE BRIS - Bull. Soc. Chimie Fr. 1954 1277
- (61) H. WAHL et LE BRIS - C.R. 1955 241 1585
- (62) H. WAHL et GAULT
- (63) H. WAHL et PIERROT - C.R. 239, 1954, 1949.

(64) H. WAHL - C.R. 1960 250 2508 2906

(65) H. WAHL - Matières colorantes p 385 à 408

(66) ZIEGLER et ZEISER - Liebgs. Ann. 1931 495 84 - Berl 930 63 1847

DEUXIEME THESE
Proposition donnée par la Faculté

DISPERSION ROTATOIRE EN CHIMIE ORGANIQUE
APPLICATIONS AUX POLYMERES

Vu et approuvé
Nancy, le 19 Avril 1963
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
M. ROUBAULT

Vu
et Permis d'imprimer :
NANCY, le 23 Avril 1963
Le Recteur de l'Académie de Nancy
President du Conseil de l'Université
P. IMBS

